


SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXXI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1864.

Drittes Heft.

Inhaltsanzeige des CXXXI. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXI. Bandes erstes Heft.

Ueber die Molecular-Beweglichkeit der Gase;

von *Th. Graham* *).

Die Molecular-Beweglichkeit der Gase wird hier hauptsächlich in Beziehung auf den Durchgang von Gasen unter einem gewissen Druck durch eine dünne poröse Platte oder Scheidewand und auf die Scheidung gemischter Gase betrachtet werden, welche, wie gezeigt wird, durch solche Mittel bewirkt werden kann. Die Untersuchung ging aus einer aufs Neue aufgenommenen und sich etwas in die Länge ziehenden Untersuchung der (auf derselben Molecular-Beweglichkeit beruhenden) Gas-Diffusion hervor und hat einige neue Resultate ergeben, welche sowohl von dem theoretischen als von dem practischen Gesichtspunkt aus betrachtet Interesse bieten.

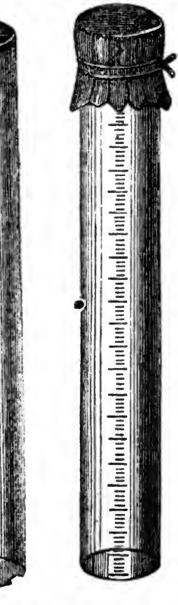
In dem zuerst construirten Diffusiometer war eine cylindrische Glasröhre von etwa 10 Zoll Länge und etwas weniger als 1 Zoll Durchmesser einfach am einen Ende mittelst einer porösen Gypsplatte von etwa $1/3$ Zoll Dicke geschlossen und auf diese Art zu einem Gasrecipienten umgewandelt **).

*) Vom Verfasser aus den Philosophical Transactions of the Royal Society of London for 1863 mitgetheilt.

**) „Ueber das Gesetz der Diffusion der Gase", Transactions of the Royal Society of Edinburgh Vol. XII, p. 222, oder Philos. Magazine 1834, Vol. II, p. 175, 269 u. 351.

Ein besseres Material, um daraus die poröse Platte bestehen zu lassen, ist seitdem in dem künstlich zusammengeprefsten Graphit des Hrn. Brockedon, von der Qualität wie derselbe zu Schreibstiften verwendet wird, aufgefunden worden. Dieses Material wird in London in kleinen cubischen Massen, von etwa 2 Zoll im Viereck, verkauft. Ein solcher Würfel läfst sich leicht mittelst einer Stahlfedersäge zu Scheiben von 1 bis 2 Millimeter Dicke schneiden. Indem man eine solche Scheibe, ohne sie zu benetzen, auf einem ebenen Sandstein reibt, kann man die Dicke derselben bis auf etwa $^1/_2$ Millimeter verringern. Eine runde Scheibe aus solchem Graphit, welche die Dicke einer Oblate hat aber beträchtliche Festigkeit besitzt, wird mittelst eines harzigen Kittes an das eine Ende der eben beschriebenen Glasröhre befestigt, so dafs die Röhre dadurch verschlossen und zu einem Diffusiometer wird (Fig. 1). Die Röhre wird über einer Quecksilberwanne mit Wasserstoffgas gefüllt, wobei man für die Zeit der Füllung der Porosität der Graphitplatte in der Art entgegenwirkt, dafs man die Platte mit einem dünnen Blatt Gutta-Percha dicht überdeckt (Fig. 2). Entfernt man dann dieses Blatt, so tritt sofort Gasdiffusion durch die Poren des Graphits ein. Die ganze Menge Wasserstoffgas tritt aus der Glasröhre innerhalb 40 Minuten oder 1 Stunde aus, und wird durch eine weit geringere (etwa den vierten Theil betragende) Menge atmosphärischer Luft er-

Fig. 1. Fig. 2.



setzt, wie es nach dem Gesetz der Diffusion von Gasen zu erwarten ist. Während des Vorgangs steigt das Quecksilber in der Glasröhre, wenn man diefs zuläfst, mehrere Zoll hoch, welche Thatsache in deutlichster Weise die Intensität der Kraft erkennen läfst, mit welcher das Ineinanderdringen der Gase vor sich geht. Natürlich vorkommender Graphit besitzt blätterige Structur, und scheint nur wenig oder keine Porosität zu besitzen; er läfst sich nicht an Stelle des künstlich zubereiteten Graphits als Scheidewand für Diffusionsversuche anwenden. Unglasirtes Irdenzeug kommt für diesen Zweck dem Graphit im Werth am Nächsten.

Die Poren des künstlich zubereiteten Graphits scheinen in der That so klein zu sein, dafs ein Gas *in Masse* die Platte überhaupt nicht zu durchdringen vermag. Es scheint, dafs nur Molecule hindurchdringen können, und es ist wohl anzunehmen, dafs sie unbehindert durch Reibung hindurchgehen, denn die kleinsten Poren, welche als in dem Graphit existirend sich vorstellen lassen, müssen sich bezüglich der Gröfse wie Tunnels zu den letzten Atomen eines gasförmigen Körpers verhalten. Die einzige bewegende Kraft scheint jene innere Bewegung der Molecule zu sein, welche jetzt als eine wesentliche Eigenschaft des gasförmigen Zustandes der Materie allgemein anerkannt wird.

Nach der jetzt allgemein angenommenen physikalischen Hypothese*) denkt man sich ein Gas als bestehend aus festen und vollkommen elastischen sphärischen Partikeln oder Atomen, welche sich in allen Richtungen bewegen und in ver-

*) D. Bernoulli, J. Herapath, Joule, Krönig, Clausius, Clerk Maxwell und Cazin. Das Verdienst, diese Hypothese in neuerer Zeit wieder belebt und sie auf die, die Diffusion der Gase betreffenden Thatsachen angewendet zu haben, gebührt ganz Hrn. Herapath. Vgl. das in zwei Bänden erschienene Werk : Mathematical Physics, von John Herapath (1847).

schiedenen Gasen mit verschiedenen Geschwindigkeiten begabt sind. Ist das Gas in ein Gefäfs eingeschlossen, so stofsen die sich bewegenden Partikeln fortwährend gegen die Wandungen des Gefäses und gelegentlich auch an einander, und dieses Zusammenstofsen findet statt ohne irgend einen Verlust an Bewegung, in Folge der vollständigen Elasticität der Partikeln. Wenn das das Gas umschliefsende Gefäfs porös ist, wie ein Diffusiometer, so wird das Gas durch die eben beschriebene Bewegung der Atome durch die offenen Kanäle geschleudert, und entweicht. Zugleich tritt die äufsere Luft in derselben Weise in das Gefäfs ein und nimmt die Stelle des Gases ein, welches das Gefäfs verläfst. Auf dieser Atom- oder Molecular-Bewegung beruht die elastische Kraft der Gase und ihr Vermögen, der Compression Widerstand entgegenzusetzen. Die Molecularbewegung wird beschleunigt durch Hitze und verzögert durch Kälte, sofern die Spannkraft des Gases durch die erstere vergröfsert und durch die letztere verkleinert wird. Selbst wenn dasselbe Gas innerhalb und aufserhalb des Gefäfses vorhanden oder mit den beiden Seiten unserer porösen Platte in Berührung ist, findet die Bewegung ohne Verminderung statt, indem fortwährend Molecule in gleicher Anzahl in das Gefäfs hinein- und aus demselben herausgehen, obgleich nichts Derartiges durch eine Volumänderung oder in anderer Weise angezeigt wird. Wenn die in solcher Art communicirenden Gase fast genau dasselbe specifische Gewicht und dieselbe Molecular-Geschwindigkeit besitzen, wie diefs z. B. für Stickstoff und Kohlenoxyd der Fall ist, findet auch ein Austausch der Molecule statt ohne irgend eine Aenderung des Volums. Stehen sich Gase gegenüber, für welche das specifische Gewicht und die Molecular-Geschwindigkeit ungleich grofs sind, so kann natürlich nicht der Durchgang nach beiden Richtungen gleich sein.

Ich schicke diese Bemerkungen voraus für die Betrachtung des Durchgangs eines Gases durch eine poröse Graphitplatte in nur Einer Richtung, wenn das Gas unter einem gewissen Druck steht oder wenn es mit seiner eigenen elastischen Kraft wirkt. Wir haben uns vorzustellen, dafs auf der einen Seite der porösen Scheidewand ein leerer Raum unterhalten werde, und mit der anderen Seite Luft oder irgend ein anderes Gas, unter constantem Druck, in Berührung stehe. Nun kann ein Gas in einen leeren Raum auf drei verschiedene Arten eintreten, oder auf zwei andere Arten als die, welche wir jetzt gerade vor uns haben.

1) Das Gas kann in den leeren Raum eintreten, indem es durch eine kleine Oeffnung in einer dünnen Platte, z. B. ein mit einer feinen Stahlspitze in Platinfolie gemachtes enges Loch geht. Die Durchgangsgeschwindigkeit für verschiedene Gase hängt dann ab von den specifischen Gewichten derselben, gemäfs einem Gesetze, welches Prof. John Robinson aus Torricelli's bekanntem Satz für die Ausflufsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten abgeleitet hat. Ein Gas dringt in den leeren Raum ein mit der Geschwindigkeit, welche ein schwerer Körper erlangen würde, indem er von der Höhe einer aus dem fraglichen Gas bestehenden und als überall gleich dicht angenommenen Atmosphäre herabfiele. Die Höhe der gleichmäfsig dichten Atmosphäre würde dem specifischen Gewichte des Gases umgekehrt proportional sein, die aus Wasserstoff bestehende Atmosphäre z. B. 16 mal so hoch sein als die aus Sauerstoff bestehende. Aber da die von einem schweren Körper bei dem Fallen desselben angenommene Geschwindigkeit nicht direct der Höhe sondern der Quadratwurzel aus der Höhe proportional ist, so verhalten sich die Einflufsgeschwindigkeiten verschiedener Gase in einen leeren Raum umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren respectiven Dichtigkeiten. Wenn die Geschwindigkeit des

Sauerstoffs = 1 gesetzt wird, so wird die des Wasserstoffgases durch 4, die Quadratwurzel von 16, ausgedrückt sein. Dieses Gesetz ist experimental bestätigt gefunden worden *). Die relativen Zeiten der Gas-Effusion, wie ich davon gesprochen habe, sind denen der Molecular-Diffusion ähnlich; aber es ist von Wichtigkeit zu beachten, dafs die Erscheinungen der Effusion und der Diffusion verschiedene und ihrer Natur nach wesentlich andersartige sind. Die Effusionsbewegung wirkt auf Massen von Gas, die Diffusionsbewegung wirkt auf Molecule, und ein Gas wird auf die erstere Art meistens mit einer mehrere Tausendmal gröfseren Geschwindigkeit fortbewegt, als sich auf die letztere Art anschaulich machen läfst.

2) Befindet sich die Ausflufsöffnung in einer Platte von beträchtlicherer Dicke und wird sie so zu einer Röhre, so zeigen sich die Ausflufsverhältnisse gestört. Aber die Ausflufsmengen verschiedener Gase kommen wieder unter einander in ein constantes Verhältnifs, wenn die Capillarröhre hinreichend lang ist, nämlich wenn die Länge mindestens das 4000fache des Durchmessers beträgt. Diese neuen Ausflufsverhältnisse sind die der „Capillar-Transspiration der Gase" **). Diese Verhältnisse wurden gleich gefunden bei Anwendung einer kupfernen und einer gläsernen Capillarröhre, und scheinen also unabhängig zu sein von dem Material der Röhre. Eine dünne Schichte Gas adhärirt ohne Zweifel der inneren Fläche der Röhre, und die Friction findet in Wirklichkeit zwischen Gas und Gas statt und wird somit nicht beeinflufst durch die Substanz der Röhre. Die

---

*) „Ueber die Bewegung der Gase"; Philosophical Transactions f. 1846, p. 573.

**) Daselbst, p. 591 und Philosophical Transactions f. 1849, p. 349 (vgl. diese Annalen LXXVI, 138).

Transpirations-Verhältnisse stehen nicht in Beziehung zum specifischen Gewicht, und sind in sonderbarer Weise verschieden von den Effusions-Verhältnissen.

Setzt man die Transpirations-Geschwindigkeit des Sauerstoffs = 1, so ist die des Chlors = 1,5, die des Wasserstoffs = 2,26, die des Aetherdampfs gleich oder fast gleich der des Wasserstoffs, die des Stickstoffs und des Kohlenoxyds halb so grofs als die des Wasserstoffs, die des ölbildenden Gases, des Ammoniaks und des Cyans = 2 (doppelt so grofs oder nahezu doppelt so grofs als die des Sauerstoffes), die der Kohlensäure = 1,376 und die des Sumpfgases = 1,815. Für dasselbe Gas nimmt die Transpirations-Geschwindigkeit mit wachsender Dichtigkeit zu, mag dieses Wachsen durch Temperaturerniedrigung oder durch Druck bewirkt sein.

Die Transpirations-Verhältnisse der Gase scheinen zu keiner anderen bekannten Eigenschaft der Gase in directer Beziehung zu stehen, und sie bilden eine Klasse von Erscheinungen, die in merkwürdiger Weise abgesondert dasteht von Allem sonst jetzt für die Gase Bekannten.

Eine Eigenthümlichkeit der Transpiration ist unmittelbar von Bedeutung für den Durchgang von Gasen durch die Graphitplatte. Die Capillarröhre bietet dem Durchgang von Gas einen ähnlichen Widerstand wie der der Reibung, welcher proportional der Fläche ist und somit wächst, wenn die Röhre oder die Röhren der Zahl nach vermehrt und im Durchmesser vermindert werden, während der Querschnitt der Durchgangsöffnungen im Ganzen gleich grofs erhalten wird. Was die Beziehungen zwischen dem Widerstand gegen den Durchgang von Flüssigkeit durch eine Capillarröhre und dem Durchmesser der Röhre betrifft, ergaben Poiseuille's Beobachtungen, dafs die Ausflufsmengen sich nahezu wie die vierten Potenzen der Röhrendurchmesser verhalten. Auch für Gase nimmt der Widerstand rasch zu, aber es ist noch

nicht durch Beobachtungen festgestellt, in welchem Verhältnifs. Aber die Schlufsfolgerung ist jedenfalls sicher, dafs, da der Durchmesser der Capillarwege sich unter jede angebbare Grenze vermindern läfst, auch der Durchgang von Gasen bis ins Unendliche verzögert werden kann und zuletzt zu klein sein mufs, um noch wahrnehmbar zu sein. Man kann dann eine aus Capillarröhren bestehende Masse haben, für welche die Summe der Querschnitte ganz beträchtlich ist und welche doch einzeln genommen zu fein sind, um einen bemerkbaren Durchgang von Gas, welches unter Druck steht, zu gestatten. Ein poröser fester Körper kann dieselbe, in solcher Weise reducirte Permeabilität besitzen, wie das Aggregat von Capillarröhren. Dem eben beschriebenen Grad von Porosität scheinen in der That alle lose zusammenhängenden mineralischen Massen mehr oder weniger nahe zu kommen, wie Kalkmörtel, Gypsstuck, Kreide, getrockneter Thon, unkrystallinische erdige Pulver, wie Kalk- oder Magnesiahydrat, wenn sie durch Druck zu compacten Massen vereinigt sind, und vielleicht im höchsten Grad der künstlich zubereitete Graphit.

3) Eine Platte aus künstlich zubereitetem Graphit, obgleich sie für Gas nach den zwei vorher beschriebenen Durchgangsweisen practisch undurchdringlich zu sein scheint, wird unter der Wirkung der Molecular- oder Diffusions-Bewegung der Gase leicht durchdrungen. Diefs ergiebt sich bei der Vergleichung, welche Zeiten erforderlich sind für den Durchgang gleicher Volume verschiedener Gase unter einem constanten Druck durch die Platte. Für die drei Gase: Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure, waren die für den Durchgang gleicher Volume durch eine gläserne Capillarröhre, unter ähnlichen Umständen in Beziehung auf Druck und Temperatur, erforderlichen Zeiten früher folgendermafsen beobachtet worden:

	Zeit der Capillar-Transpiration für gleiche Volume
Sauerstoff	1
Wasserstoff	0,44
Kohlensäure	0,72.

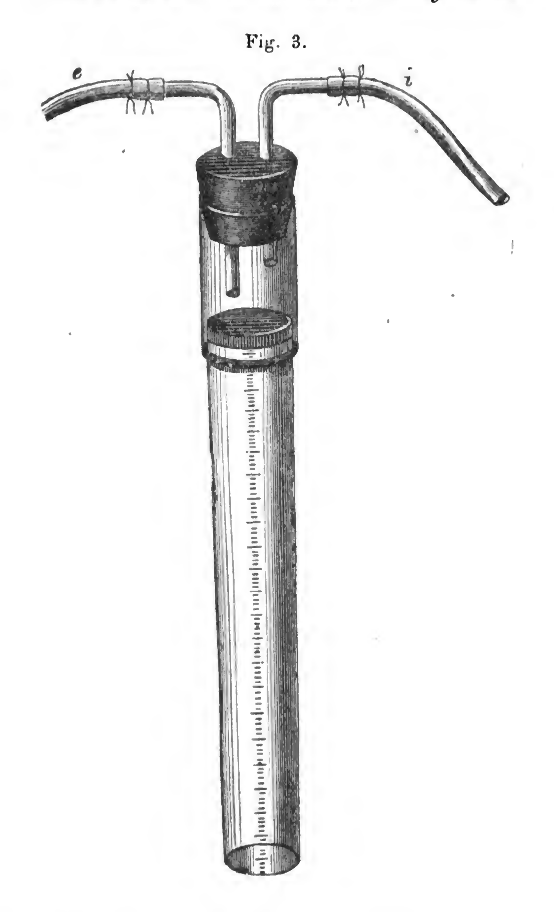
Nun wurde beobachtet, dafs dieselben Gase durch eine ½ Millimeter dicke Graphitplatte unter einem constanten Druck von 100 Millimeter Quecksilberhöhe in folgenden Zeiten hindurchgehen:

	Zeit des Molecular-Durchgangs	Quadratwurzel der Dichtigkeit (Sauerstoff = 1)
Sauerstoff	1	1
Wasserstoff	0,2472	0,2502
Kohlensäure	1,1886	1,1760.

Es ergiebt sich, dafs die Zeiten für den Durchgang durch die Graphitplatte in keiner Beziehung stehen zu den im Vorhergehenden angeführten Zeiten für die Capillar-Transpiration derselben Gase. Die für den Durchgang durch die Graphitplatte beobachteten Zeiten stehen aber in naher Beziehung zu den Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten der respectiven Gase, wie aus der letzten Tabelle hervorgeht, und sie stimmen insofern überein mit den gewöhnlich denselben Gasen zugeschriebenen theoretischen *Diffusionszeiten*.

Diese Resultate wurden erhalten mittelst des bereits erwähnten Graphit-Diffusiometers, welches aus einer einfachen Glasröhre von etwa 22 Millimeter Durchmesser bestand, welche am einen Ende mit der Graphitplatte geschlossen war. Um Gas an die obere Fläche der Graphitplatte leiten zu können, wurde eine kleine Kammer oberhalb der Platte angebracht, in welche das Gas in einem mäfsigen Strome mittelst der Zutritt-Röhre *e* (Fig. 3, siehe die folgende Seite) geleitet wurde, während das überschüssig zugeführte Gas fortwährend durch die offene Austritt-Röhre *i* in die Luft entwich. Die Kammer bestand aus einem etwa 2 Zoll langen Stück einer

Fig. 3.



Glasröhre, das über das obere Ende des Diffusiometers gekittet war; das obere Ende dieses Stückes Glasröhre war mittelst eines für die Zutritt- und für die Austritt-Röhre durchbohrten Korks geschlossen. Man wird bemerken, dafs durch diese Vorrichtung über die obere Fläche der Graphitplatte ein Strom von Gas fortwährend hinstrich, welches unter keinem stärkeren Druck als dem der Atmosphäre stand, da es durch die

Austritt-Röhre frei entweichen konnte. Das Gas war auch stets getrocknet, bevor es in die Kammer gelangte. Das Diffusiometer stand über Quecksilber und wurde gehoben oder gesenkt mittelst der Vorrichtung, welche Bunsen in seinen sehr genauen Versuchen über Gas-Diffusion eingeführt hat *). Um den Druck von 100 Millimeter Quecksilberhöhe zu erhalten, wurde das Diffusiometer erst ganz mit Quecksilber gefüllt und dann in der Wanne in die Höhe gehoben. Gas trat allmälig ein, bis die Quecksilbersäule in der Röhre auf 100 Millimeter fiel. Das Quecksilber wurde dann auf dieser Höhe erhalten, indem die Röhre allmälig in dem Mafse erhoben wurde, als Gas einzutreten und das Quecksilber zu sinken fortfuhr, so dafs eine constante Differenz der Niveaus des Quecksilbers in der Röhre und in der Wanne von 100 Millimetern erhalten wurde, was sich an der auf die Röhre selbst aufgetragenen Theilung beobachten liefs. Der Versuch bestand darin, die Zeit nach Secunden zu beobachten, welche das Quecksilber brauchte, damit es für jedes Gas um 10 Millimeter-Theilstriche sank. Das constante Gasvolum, welches eintrat, betrug 2,2 Cubikcentimeter (0,1342 Cubikzoll). Zwei Versuche wurden mit jedem Gas angestellt. Die Eintrittszeit war für

Sauerstoff 898 u. 894, im Mittel 896 Secunden;
Wasserstoff 222 u. 221, im Mittel 221,5 Secunden;
Kohlensäure 1070 u. 1060, im Mittel 1065 Secunden.

Bei diesen Versuchen ist das Gas zu beiden Seiten der Scheidewand vorhanden und erfüllt es auch die Poren derselben. Aber die Molecular-Bewegung innerhalb der Poren ist in der Richtung abwärts nicht vollständig im Gleichgewicht gehalten durch die Molecular-Bewegung in der Richtung aufwärts, in Folge davon dafs das Gas unterhalb der Scheide-

*) Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857.

wand und in der Röhre unter einem um 100 Millimeter geringeren Druck steht, als oberhalb der Scheidewand und aufserhalb der Röhre. Der Eintritt von Gas zeigt die Differenz der Molecular-Bewegung in den entgegengesetzten Richtungen an. Setzt man die ganze Spannkraft des Gases oberhalb der Scheidewand = 760 Millimeter, so ist die unterhalb derselben = 660 Millimeter, und die Bewegungen abwärts und aufwärts werden durch diese Zahlen ausgedrückt.

Um die Ungleichheit der Spannkraft zu vergröfsern und den Durchgang des Gases durch die Graphitplatte zu befördern, wurde nun eine Diffusionsröhre in Anwendung gebracht, welche 48 Zoll lang war oder die Dimensionen einer Barometerröhre hatte, mittelst deren ein Toricelli'scher leerer Raum hervorgebracht werden konnte. Die pneumatische Wanne, in welcher diese Gasröhre aufgehängt wurde, bestand aus einem Rohr aus Gutta-Percha von gleicher Länge, das unten mittelst eines Korks geschlossen war und oben sich trichterförmig erweiterte. Bei einer Abänderung des Instruments erschien es als zweckmäfsig, eine gläserne Capillarröhre an die Wandung des Diffusiometers, etwa 15 Millimeter unterhalb des oberen Endes der Röhre, zu kitten. Es wurde auf diese Art an dem oberen Theil der Glasröhre eine Oeffnung erhalten, durch welche das in dem Diffusiometer enthaltene Gas entweichen konnte, wenn das erstere in die Quecksilberwanne herabgedrückt wurde. Eine biegsame Röhre mit Quetschhahn wurde an die erwähnte Capillarröhre befestigt, so dafs die letztere verschlossen werden konnte. Aus derselben Oeffnung konnte eine Probe des in dem Diffusiometer enthaltenen Gases genommen werden, wenn diefs für die Untersuchung nöthig war.

In einer anderen und noch diensameren Abänderung dieses barometrischen Diffusiometers wurde ein grofser Raum oberhalb der Quecksilbersäule in der Art erhalten, dafs man

die lange, nicht mit einer Graphitplatte geschlossene Glasröhre oben in ein Glasgefäfs von etwa $^1/_2$ Liter Capacität ausgehen liefs. Richtiger gesagt war diefs Glasgefäfs eine an der Wölbung mit einer Oeffnung versehene Glocke (Fig. 4). Es wurde in umgekehrter Stellung (wie diefs Fig. 5 zeigt) auf das offene Ende der langen Glasröhre *d* mittelst eines Korks und Kitt befestigt. Die weite obere Oeffnung wurde mittelst einer kreisrunden Platte aus Gutta-Percha (Fig. 5) von etwa 10 Millimeter oder nahezu $^1/_2$ Zoll Dicke geschlossen. Die Scheibe aus Gutta-Percha hatte zwei Durchbohrungen bei *f* und *g* (Fig. 6), in deren erstere eine weite Glasröhre eingesetzt war. Diese Röhre *f* wurde unten mittelst der Graphitplatte und oben mittelst eines Korks geschlossen, in welchem eine Röhre *e*, um Gas eintreten, und eine Röhre *i*, um Gas austreten zu lassen, eingepafst waren. In die andere Oeffnung in der Gutta-Percha-Scheibe war eine dünne Glasröhre *h* eingesetzt, welche nicht unterhalb der unteren Fläche der Scheibe hervorragte und eine Austritt-Röhre abgab. Ohne Schwierigkeit liefsen sich alle diese Verbindungen in der Art luftdicht machen, dafs man mittelst einer heifsen Messerklinge die Gutta-Percha in Berührung mit dem Glas zum Schmelzen brachte; Gutta-Percha ist in der

Fig 4.

Fig. 5.



Fig. 6.

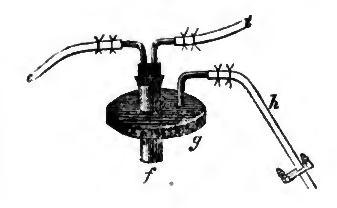
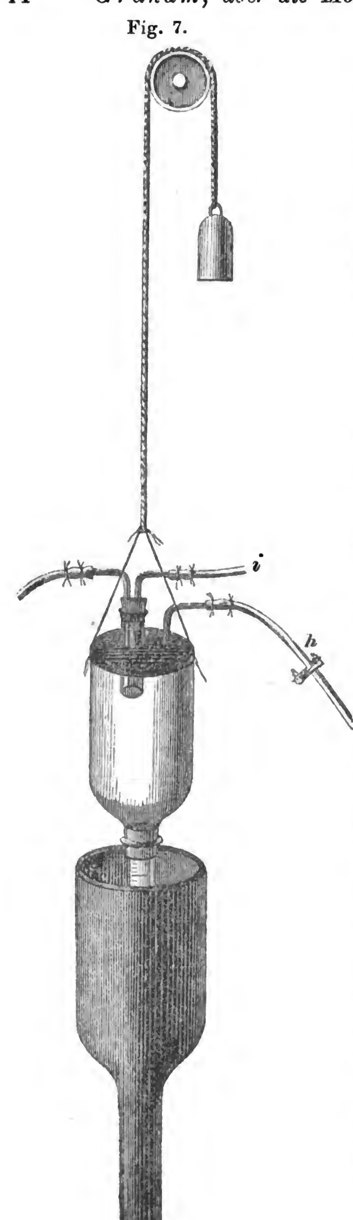


Fig. 7.



That für die Construction pneumatischer Apparate ein höchst schätzbares Material. Die Graphitplatte mufs mindestens 1 Millimeter dick sein, um den Druck einer ganzen Atmosphäre aushalten zu können, welchem sie bei dem eben in Rede stehenden Apparat ausgesetzt wird. Dieses barometrische Diffusiometer wird von oben durch eine über eine Rolle gehende Schnur getragen und ist in gehöriger Weise durch ein Gegengewicht im Gleichgewicht gehalten.

Bei den Versuchen mit diesem Apparat kommt es zuerst darauf an, die Luft aus der Barometerröhre und der oberen Kammer auszutreiben. Das Instrument wird (vgl. Fig. 7) vollständig in die oben beschriebene Quecksilberwanne eingetaucht, bis es ganz gefüllt ist und Quecksilber in die Röhre *h* eintritt, durch welche die Luft entweicht. Die Caoutchouc-Verlängerung dieser Röhre wird dann mittelst einer Klemme geschlossen. Das

Diffusiometer wird nun um 30 bis 40 Zoll gehoben, wobei das Quecksilber in der Glasröhre sinkt, bis es sich auf der dem derzeitigen Barometerstand entsprechenden Höhe hält; in der oberen Kammer ist nun ein vollständiges Vacuum hergestellt. Das zu untersuchende Gas liefs man inzwischen über die obere Fläche der Graphitplatte strömen, gerade so wie bei den Versuchen mit dem früher besprochenen Diffusiometer. Das Gas dringt durch den Graphit, und das Quecksilber in der Diffusiometer-Röhre beginnt zu fallen, aber es fällt nun langsam, weil der beträchtlich grofse leere Raum zu füllen ist. Man läfst das Quecksilber etwa $^1/_2$ Zoll sinken, und die Zeit wird dann mittelst einer Uhr genau beobachtet, innerhalb deren das Quecksilber von einer gewissen Stelle der Theilung auf der Röhre bis zu einer anderen, um 1 oder 2 Zoll tiefer befindlichen fällt. Die Zeit, innerhalb deren ein gewisses Volum Gas durch die Graphitplatte geht, wird auf diese Art in Secunden ermittelt. Man führt die Versuche mit zwei oder mehr Gasen unmittelbar hinter einander aus, unter ähnlichen Umständen, was den Druck betrifft, und mit besonderer Beachtung, dafs die Temperatur während der ganzen Zeit eine gleichförmige sei.

In einer Reihe von vier Versuchen, die mit Wasserstoff angestellt wurden, fiel das Quecksilber von 758 auf 685 Millimeter (von 29,9 engl. Zoll auf 27 Zoll) in 252, 256, 254 und 256, im Mittel in 254,5 Secunden.

In drei Versuchen mit Sauerstoff fiel das Quecksilber um ebensoviel in 1019, 1025 und 1024, im Mittel in 1022,7 Secunden.

Es ist $\frac{1022,7}{254,5} = 4,018$. Die Zeiten für die genannten Gase verhalten sich also wie 1 zu 4,018, während das Verhältnifs der Zeiten, danach berechnet dafs dieselben sich um-

gekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten der Gase verhalten, sich = 1 zu 4 berechnet.

An einem anderen Tage, bei anderem Barometerstand, liefs ich vier Gase nach einander durch die Graphitplatte gehen, wobei innerhalb etwas engerer Grenzen operirt wurde, nämlich für ein Sinken des Quecksilbers von 754 auf 685 Millimeter (29,7 auf 27 Zoll). Die Durchgangszeit war für :

atmosphärische Luft 884 u. 885, im Mittel 884,5 Secunden ;
Kohlensäure 1100 u. 1106, im Mittel 1103 Secunden;
Sauerstoff 936, 924 u. 930, im Mittel 930 Secunden;
Wasserstoff 229, 235 u. 235, im Mittel 233 Secunden.

Diese Durchgangszeiten stehen in folgendem Verhältnifs :

	Zeiten des Durchgangs gleicher Volume Gas durch Graphit
Sauerstoff	1
Luft	0,9501
Kohlensäure	1,1860
Wasserstoff	0,2505.

Diese Zahlen verhalten sich so nahe wie die Quadratwurzeln aus den specifischen Gewichten, oder wie die der Theorie nach für die Diffusion derselben Gase zu erwartenden Zeiten — nämlich für Sauerstoff 1, Luft 0,9507, Kohlensäure 1,176 und Wasserstoff 0,2502 —, dafs man sie wohl als das Vorwalten eines gemeinsamen Gesetzes beweisend betrachten kann. Sie schliefsen ganz und gar die Ansicht aus, als ob es sich hier um Capillar-Transpiration handeln könne, denn der letzteren entsprechen für dieselben Gase ganz verschiedene Zeitverhältnisse.

Der Durchgang der Gase durch die Graphitplatte scheint lediglich auf ihrer eigenen Molecular-Bewegung zu beruhen, ohne dafs Transpiration dabei mithilft. Er scheint die einfachst mögliche Sichtbarmachung der Molecular- oder Diffusions-Bewegung der Gase zu sein. Dafs das Resultat so rein

hervortritt, ist der wunderbar feinen Porosität des Graphits zuzuschreiben. Die Zwischenräume sind hinlänglich enge, dafs Capillar-Transpiration gänzlich zum Verlöschen gebracht wird. Die Graphitplatte ist ein pneumatisches Sieb, welches aller gasartigen Materie in Masse den Durchgang abschliefst und nur Molecule hindurchgehen läfst.

Es bietet Interesse zu beobachten, welche Resultate eine Platte von offenerer Structur, wie z. B. gegossener Gyps, im Vergleich zu dem Graphit giebt. An der Stelle der Graphitplatte wurde defshalb ein 12 Millimeter dicker Cylinder aus Gyps angebracht und Gas unter schwachem und unter starkem Druck, wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Graphit, hindurchgehen gelassen.

1) Unter einem constanten Druck von 100 Millimeter Quecksilberhöhe liefs man Gas, so dafs die Menge desselben 100 Millimeter - Theilstrichen des Diffusiometers entsprach, eintreten.

Für Luft war die Zeit in zwei Versuchen 515 und abermals 515 Secunden.

Für Wasserstoff war sie 178 und abermals 178 Secunden.

Es ist $\frac{515}{178} = 2,894.$

2) Unter einem Druck, welcher mit 710 Millimeter (28 Zoll) Quecksilberhöhe begann und mit 660 Millimeter (26 Zoll) Quecksilberhöhe endete, war die Zeit für Luft 374 und 375, im Mittel 374,5 Secunden; für Wasserstoff war sie 129 und 130, im Mittel 129,5 Secunden.

Es ist $\frac{374,5}{129,5} = 2,891.$

Der bei diesen Versuchen benutzte Gypscylinder war über Schwefelsäure, ohne Anwendung von Wärme, getrocknet worden. Er wurde nun während 24 Stunden bei 60° C. getrocknet, damit entschieden werden könne, ob die Porosität

hierdurch geändert wird. Das Verhältnifs der Durchgangszeiten für Wasserstoff und für Luft wurde nun für den schwächeren Druck wie 1 zu 2,788 und für den stärkeren Druck wie 1 zu 2,744 gefunden.

Es zeigt sich bei diesen Versuchen mit Gyps eine beträchtliche Abweichung von dem theoretischen Diffusions-Verhältnifs für Wasserstoff und Luft, welches wie 1 zu 3,80 ist. Das gefundene Verhältnifs scheint nach dem der Transpirations-Zeiten für diese Gase hinzuneigen, welches wie 1 zu 2,04 ist. Bei einem von Bunsen erwähnten Versuch war das Verhältnifs der Durchgangszeiten für Wasserstoff und Sauerstoff, die unter schwachem Druck durch in der Hitze getrockneten Gyps gingen, sogar nur wie 1 zu 2,73; der Gyps war hier wohl weniger dicht als bei den von mir ausgeführten Versuchen.

Bei Platten aus gegossenem Gyps scheint der Durchgang der Gase *unter Druck* ein gemischtes Phänomen zu sein — bis zu einem gewissen Grade Molecular-Diffusion in einen leeren Raum, wie es bei der Graphitplatte der Fall ist, aber vorzugsweise Capillar-Transpiration von Gas in Masse.

Das Diffusiometer wurde nun mit einer 2,2 Millimeter dicken Platte von unglasirtem Porcellan (s. g. Biscuit) geschlossen. Bei Versuchen, wo der Druck constant 100 Millimeter Quecksilberhöhe betrug und das Volum des eintretenden Gases 40 Theilstrichen des Diffusiometers entsprach, wurde die Zeit für Luft = 1210, für Wasserstoff = 321 Secunden gefunden.

Es ist $\frac{1210}{321} = 3,769$.

Ferner wurde die Zeit, für einen im Anfang 736 und am Ende 685 Millimeter (29 bis 27 Zoll) Quecksilberhöhe betragenden Druck, für Luft = 685 und 684, im Mittel 684,5

Secunden gefunden, und für Wasserstoff 183, 183 und 184, im Mittel 183,3 Secunden.

Es ist $\frac{684,5}{183,5} = 3,754$.

Diese Masse aus unglasirtem Irdenzeug war offenbar von viel dichterer Textur, als gegossener Gyps, und die mit ihr gefundenen Zahlen ergeben ein Verhältnifs, welches weniger durch Capillar-Transpiration beeinflufst ist. Dasselbe nähert sich in der That dem theoretischen Molecularverhältnifs, 1 zu 3,80, bis auf etwa 1 pC. Solches unglasirtes Irdenzeug steht somit dem Graphit für solche Versuche nur wenig nach, was defshalb von Wichtigkeit ist, weil der letztere nicht leicht zu erhalten und nicht so zu Röhren und anderen passenden Formen verarbeitet werden kann, wie der plastische Thon.

Es ergiebt sich weiter, dafs der Betrag des durch die Graphitplatte gehenden Gases dem Druck sehr nahe proportional ist. Der Widerstand wurde dadurch vergröfsert, dafs die Platte dicker, nämlich 2 Millimeter dick, genommen wurde; für Wasserstoff und für Luft wurden die Zeiten beobachtet, welche unter constant gehaltenem Druck von 50 und von 100 Millimeter Quecksilberhöhe dafür nöthig waren, dafs Gas in einer 10 Millimeter-Theilstrichen auf der Diffusiometerröhre entsprechenden Menge eintrat.

	Secunden	Verhältnifs
Luft unter 100^{mm} Druck	1925	1
Luft unter 50^{mm} Druck	3880	2,015
Wasserstoff unter 100^{mm} Druck	497	1
Wasserstoff unter 50^{mm} Druck	1022	2,056.

Für den auf die Hälfte verringerten Druck ergiebt sich eine doppelt so grofse oder etwas gröfsere Durchgangszeit. Liefse man den Druck gröfser sein, so würde sich wahr-

scheinlich das Durchgangsverhältnifs noch genauer dem Druck entsprechend ergeben.

Das Verhältnifs zwischen den für die beiden Gase in den letzten Versuchen gefundenen Durchgangszeiten mag auch hier bemerkt werden, da die Beobachtungen unter ähnlichen Umständen, was Druck und Temperatur betrifft, angestellt sind.

Bar. 760^{mm} — Bei 50^{mm} Druck
Temp. 12,9° C.

$$\frac{\text{Luft} \ldots 3880}{\text{Wasserstoff} \ldots 1022} = 3{,}796.$$

Bar. 760^{mm} — Bei 100^{mm} Druck
Temp. 12,9° C.

$$\frac{\text{Luft} \ldots 1925}{\text{Wasserstoff} \ldots 497} = 3{,}873.$$

Die Beobachtung wurde wiederholt für einen Druck von 100 Millimeter Quecksilberhöhe, bei einem Barometerstand von 754^{mm} und einem Thermometerstand von 10° C.:

$$\frac{\text{Luft} \ldots 1920}{\text{Wasserstoff} \ldots 498} = 3{,}855.$$

Die Geschwindigkeit des Wasserstoffs ergiebt sich hieraus, wie gewöhnlich, nahezu 3,8 mal so grofs als die der Luft. Es ist $\frac{1}{\sqrt{0{,}06926}} = 3{,}7994$.

Zu derselben Zeit, wie die vorhergehende Versuchsreihe, wurde auch ein Versuch angestellt mit einer Mischung von 95 Wasserstoff und 5 Luft, welcher ein unvorhergesehenes, zu ausgedehnten weiteren Untersuchungen führendes Resultat ergab. Bekanntlich ist die Zeit, in welcher eine solche Mischung durch eine Oeffnung in dünner Platte ausströmt, der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewicht der Mischung proportional und somit nahezu dem arithmetischen Mittel für die zwei Gase, wenn sie einzeln ausströmen. Aber bei der Transpiration durch ein Capillarrohr braucht eine Mischung

von 95 Wasserstoff und 5 Luft eine beträchtlich längere Zeit als die Gase, wenn sie einzeln transpiriren. In der That verzögern 5 pC. Luft die Transpiration von Wasserstoff nahezu um eben so viel, als 20 pC. Luft die Effusion von Wasserstoff verzögern würden *). Nun aber geht die fragliche Mischung durch die Graphitplatte in 527,5 Secunden, während das berechnete Mittel der Zeiten für die beiden Gase 562,1 Secunden ist. Die Mischung ging somit weder in der Effusionszeit noch in einer längeren Zeit, wie es bei der Capillar-Transpiration der Fall sein würde, hindurch, sondern, was merkwürdig genug ist, in einer Zeit, welche beträchtlich kürzer ist als die beiden genannten Zeiten. Für das durchgegangene Gas ergab sich bei der Analyse, *dafs seine Zusammensetzung eine abgeänderte geworden war.* Es enthielt mehr Wasserstoff und weniger Luft als die ursprüngliche Mischung. Defshalb ging es mit vergröfserter Geschwindigkeit hindurch. Weitere Betrachtung ergab, dafs eine solche Scheidung gemischter Gase sich als eine Folgerung daraus, dafs die Bewegung eine moleculare ist, ableitet. Jedes Gas wird durch seine eigene Molecularkraft in Bewegung gesetzt, welche, wie wir gesehen haben, fähig ist, Wasserstoff etwa 3,8 mal so rasch als Luft die Graphitplatte durchdringen zu lassen.

Jedes Gas mag durch eine Graphitplatte in einen leeren Raum mit derselben relativen Geschwindigkeit gehen, mit welcher es in ein anderes Gas diffundirt, aber es bleibt fraglich, ob diese Durchgangs- und Diffusions-Geschwindigkeiten absolut ebensowohl als relativ dieselben sind. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, liefs ich Wasserstoff und Luft zuerst durch eine Graphitplatte in einen leeren Raum gehen und dann durch dieselbe Graphitplatte gegenseitig in einander

*) Philosophical Transactions f. 1846, 628.

diffundiren; die Platte war eine kreisrunde Scheibe von 22 Millimeter Durchmesser und 1 Millimeter Dicke. Die Quecksilbersäule in dem barometrischen Diffusiometer fiel von 762 auf 685 Millimeter (30 engl. Zoll auf 27) bei dem Versuch mit Luft in 878 und bei dem Versuch mit Wasserstoff in 233 Secunden:

$$\frac{\text{Luft} \; . \; . \; . \; . \; 878}{\text{Wasserstoff} \; . \; . \; 233} = 3{,}768.$$

Das Gasvolum, welches diese Wirkung hervorbrachte, wurde durch die Calibrirung der Röhre = 8,85 Cubikcentimeter gefunden. Es traten also 1,22 Cubikcentimeter von dem Wasserstoff in das Diffusiometer in 60 Secunden oder 1 Minute ein. Aber der Druck, unter welchem das Wasserstoffgas eintrat, war das Mittel zwischen 762 und 685 Millimeter, oder 723,5 Millimeter; während der Druck der ganzen Atmosphäre (die bei dem Versuch stattfindende Barometerhöhe) = 765 Millimeter war. Das Gasvolum ist somit im Verhältnifs von 723,5 zu 765 zu vergröfsern, um die ganze Wirkung für den leeren Raum zu geben; es wird zu 1,289 Cubikcentimeter für 1 Minute.

Als das Diffusiometer mit Wasserstoffgas gefüllt wurde und man das Gas in Luft diffundiren liefs, zeigte sich ein ziemlich gleichförmiges Steigen des Quecksilbers während der ersten fünf Minuten; es betrug nämlich 15,5 Millimeter-Scalentheile in den ersten zwei Minuten, 7 in der dritten, 7,5 in der vierten und 7 in der fünften Minute, im Ganzen 37 Scalentheile in fünf Minuten. Aber da bei der Diffusion 1 Luft als eintretend in die Röhre für 3,8 Wasserstoff, welche austreten, anzunehmen ist, so betrug die Menge des diffundirenden Wasserstoffs mehr als 37 Scalentheile und zwar um $\frac{1}{3{,}8}$ dieser Menge, d. i. um nahezu 10 Scalentheile mehr. Also diffundirten 47 Scalentheile Wasserstoff in Luft inner-

halb 5 Minuten. Diese 47 Scalentheile betragen, nach der Calibrirung der Röhre, 6,215 Cubikcentimeter. Ein Fünftel dieser Menge, d. i. 1,243 Cubikcentimeter, diffundirte in 1 Minute. Das Gesammtresultat ist, dafs in 1 Minute die durch die Graphitplatte gehende Wasserstoffmenge

1,289 Cubikcentimeter bei Durchgang nach dem Vacuum,

1,243 Cubikcentimeter bei der Diffusion in Luft

betrug. Diese Zahlen zeigen eine grofse Annäherung an die Gleichheit für die Durchgangsgeschwindigkeiten bei dem Eintreten in ein Vacuum und bei der Diffusion in ein anderes Gas für dieselbe poröse Scheidewand. Bei der Diffusion scheint die Geschwindigkeit um ein Geringes kleiner zu sein; aber diefs ist zu erwarten, da die Diffusions-Geschwindigkeit gewifs etwas zu klein bestimmt ist, denn die Anfangsdiffusion, oder selbst die Diffusion in der ersten Minute, mufs offenbar etwas gröfser sein als sie im Durchschnitt der ersten fünf Minuten ist, welche wir, um für sie den Ausdruck zu gewinnen, genommen haben, da der Wasserstoff nothwendig in abnehmender Progression diffundirt, oder langsamer in dem Mafse als Luft in das Diffusiometer getreten ist. Streng genommen ist es die anfängliche Diffusions-Geschwindigkeit (die der ersten Secunde, wenn man sie bestimmen könnte), welche mit der Geschwindigkeit des Durchgangs nach einem leeren Raum hin zu vergleichen wäre.

Letzlich kann wenig Zweifel darüber bleiben, dafs der Durchgang durch die Graphitplatte in einen leeren Raum und die Diffusion durch dieselbe Platte in ein anderes Gas auf derselben dem Gasmolecul wesentlich zukommenden Beweglichkeit beruhen. Sie sind die Aeufserung dieser Bewegung unter verschiedenen Umständen. Bei der gegenseitigen Diffusion bewegen sich die beiden Gase gleichzeitig durch die Durchgangsöffnungen in entgegengesetzten Richtungen, jedes Gas unter dem Einflufs der ihm wesentlich zukommenden

Kraft; während, wenn Gas auf der einen Seite der Platte und ein leerer Raum auf der anderen ist, ein einzelnes Gas in nur Einer Richtung sich bewegt. Der letztere Fall läfst sich dem ersteren unter der Annahme an die Seite stellen, stellen, dafs der leere Raum als ein unendlich leichtes Gas vorstellend gedacht wird. Es wird somit keine irrige Vorstellung einschliefsen, wenn von den beiden Bewegungen der Gas-Diffusion — der Diffusion von Gas in Gas (gegenseitiger Diffusion) im einen Falle und der Diffusion von Gas in einen leeren Raum (einseitiger Diffusion) im anderen Falle — gesprochen wird. Die wesentliche Molecular-Beweglichkeit mag auch richtig bezeichnet werden als die Diffusibilität oder die Diffusionskraft der Gase.

Die Diffusions-Beweglichkeit der Gas-Molecule ist eine wesentliche Grundeigenschaft der Materie, und der Ursprung mancher anderer. Man hat gesagt, dafs das Diffusibilitäts-Verhältnifs jeden Gases durch das specifische Gewicht desselben bedingt sei, da der Beobachtung zufolge die Diffusions-Geschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewicht des Gases umgekehrt proportional ist. Diefs ist richtig, aber nicht in dem Sinne, dafs die Diffusibilität durch das specifische Gewicht bestimmt oder *verursacht* wird. Die physikalische Grundlage ist die Molocular-Beweglichkeit. Der Grad der Bewegung, welchen das Molecul besitzt, bestimmt das Volum, welches das Gas annimmt, und ist offenbar eine, wenn nicht die einzige, das eigenthümliche specifische Gewicht des Gases bedingende Ursache. Wäre es möglich, die Molecular-Bewegung eines Gases dauernd zu vergröfsern, so würde sein specifisches Gewicht abgeändert und es selbst würde zu einem leichteren Gas. In Beziehung zu der Dichtigkeit steht auch das Aequivalentgewicht eines gasförmigen Elements, gemäfs der Lehre von der Gleichheit der sich verbindenden Volume.

Diffusion gemischter Gase in einen leeren Raum mit partialer Scheidung — Atmolyse.

Sauerstoff und Wasserstoff. — Ein Diffusiometer von derselben Construction, wie oben (vgl. S. 9 f. und Fig. 3) beschrieben wurde, mit einer Graphitplatte von 1 Millimeter Dicke, wurde nun angewendet. Die obere Fläche der Platte liefs ich durch einen Strom von gemischtem Gas, welcher von einem Gasometer ausging, bestreichen, wobei für das überschüssige Gas, wie gewöhnlich, durch eine offene Austrittröhre das Entweichen in die Atmosphäre ermöglicht war. Der Durchgang des Gases durch die Graphitplatte wurde dadurch veranlafst, dafs das eine Quecksilbersäule enthaltende Diffussiometer aus der Wanne, in der es stand, in die Höhe gehoben wurde, so dafs ein theilweise leerer Raum in dem oberen Theil der Röhre hervorgebracht wurde. Sorge wird dafür getragen, dafs alles Gas, was vor dem Beginn des Versuchs noch in dem oberen Theil der Diffusiometerröhre vorhanden ist, dieselbe Zusammensetzung wie das nachher zum Eintreten gebrachte Gas habe, so dafs im Anfang das Gas zu beiden Seiten der Graphitplatte gleiche Zusammensetzung besitze. Die Höhe der Quecksilbersäule, welche ein Mafs für die Kraft abgiebt mit welcher das Diffusiometer Gas einsaugt, wird in der Art constant erhalten, dafs die Röhre in der Quecksilberwanne in dem Verhältnifs, als Gas eintritt und das Quecksilber sinkt, höher gehoben wird. Das Diffusiometer hängt, wie bei früheren Versuchen, von der Decke des Zimmers an einer Schnur herab, welche über eine Rolle geht und in angemessener Weise mit Gegengewichten versehen ist.

Das für die jetzt zu besprechenden Diffusionsversuche angewendete Gasgemisch bestand aus nahezu gleichen Volumen Sauerstoff und Wasserstoff. Zunächst wurde beob-

achtet, wie verschiedene Druckkräfte auf den Betrag der hervorgebrachten Scheidung einwirken. Die folgende Zusammenstellung läfst ersehen, dafs in dem Mafse, wie der Druck oder die Saugkraft gröfser ist, der Betrag der Scheidung wächst. Bei diesen Versuchen war der Stand des Barometers 759 Millimeter, der des Thermometers 18,3° C.

Diffusion in einen theilweise leeren Raum.

	O	H
Zusammensetzung der ursprüngl. Mischung in 100 Th.	49,3	50,7
Diffundirt unter 100 Millim. Druck	47,0	53,0
„ „ 400 „ „	37,5	62,5
„ „ 673 „ „ *)	26,4	73,6
„ „ 747 „ „ **)	22,8	77,2.

*) Im Mittel von 635 bis 710 Millim. Druck. — **) Im Mittel von 736 bis 759 Millim. Druck.

Bei dem letzten Versuch, oder dem mit dem gröfsten Druck, wurde der Sauerstoffgehalt des der Diffusion unterworfenen Gases auf 22,8 pC. verringert und der Wasserstoffgehalt auf 77,2 pC. gesteigert. Die in der Mischung befindlichen Gase scheinen ihren Weg durch die Graphitplatte unabhängig von einander zu nehmen und jedes dem ihm eigenthümlichen Diffusions-Verhältnifs zu gehorchen.

Aber nur wenn die Gase nach einem vollständig leeren Raume gesaugt werden, erreicht die Scheidung ihr Maximum und wird der ganze Unterschied zwischen den den beiden Gasen eigenthümlichen Diffusibilitäten zur Wirkung gebracht. Die Ursache ist, dafs, so lange die ursprüngliche Mischung sich auf beiden Seiten der Platte und mit gleicher Spannkraft befindet, die Gase nicht in Ruhe sind, sondern Diffusion eben so thätig durch die Platte in entgegengesetzten Richtungen vor sich geht, wie wenn die Gase verschieden oder die Spannkräfte auf beiden Seiten der Platte ungleich wären. Diefs ist eine Bedingung der molecularen Beweglichkeit der Gase (vgl. S. 4). Nehmen wir nun an, die Spannkräfte

differiren nur um 100 Millimeter Quecksilberhöhe, wie wenn das Gas über der Platte eine Spannkraft von 759 Millimeter und das unter der Platte eine Spannkraft von 659 Millimeter hat (welche Umstände die des ersten Versuchs in der vorhergehenden Zusammenstellung sind), dann werden nur 100 Volume von 759 der Mischung der Scheidung unterworfen. Aber bei dem Durchgang dieser 100 Volume durch die Platte werden sie von 659 Volumen unveränderter Gasmischung begleitet. Die letzteren 659 Volume werden durch ein gleiches Volum unveränderter Gasmischung ersetzt, das von unten diffundirt, so dafs die Volumverhältnisse durch diesen Theil des molecularen Austausches nicht gestört werden.

Der Betrag der Scheidung, welche in der Art zu erreichen ist, dafs man eine Gasmischung durch Druck durch eine poröse Scheidewand gehen läfst, ist somit dem Druck, d. i. der Differenz der Spannkräfte auf beiden Seiten der Scheidewand, proportional.

Sauerstoff und Stickstoff. — Die Scheidung der in der Atmosphäre enthaltenen Gase, indem man sie durch die Graphitplatte gehen läfst, bietet ein besonderes Interesse.

Bei einem Versuche, welcher in ähnlicher Weise wie der zuletzt beschriebene angestellt wurde, liefs ich atmosphärische Luft über die obere Fläche einer Graphitplatte von 2 Millimeter Dicke streichen. Das in den leeren Raum eindringende Gas enthielt, wie sich erwarten liefs, das leichtere und diffusibelere Gas in gröfser gewordener Menge. Es enthielt, nach Liebig's Verfahren mittelst Pyrogallussäure und Kali untersucht, 20 pC. Sauerstoff und 80 pC. Stickstoff. Es hatte also eine Vergröfserung des Stickstoffgehaltes um 1 pC. stattgefunden, denn Luft, die um der Vergleichung willen zu derselben Zeit und in gleicher Weise analysirt wurde, ergab 21,03 pC. Sauerstoff und 78,97 pC. Stickstoff.

Es liefse sich mit Grund aus dem letzten Versuche schliefsen, dafs, wenn man reines Wasserstoffgas in dem Diffusiometer durch eine poröse Platte in die Atmosphäre diffundiren läfst, die in das Diffusiometer eintretende Luft eine Abänderung ihrer Zusammensetzung erleiden müsse. Eine Diffusion von Wasserstoff durch eine Graphitplatte wurde unterbrochen, bevor sie vollständig geworden war. Die eingetretene Luft ergab 19,77 pC. Sauerstoff und 80,23 pC. Stickstoff, also eine Zunahme des Stickstoffgehalts um 1,23 pC.

Während für die Luft, welche unter Druck durch die Graphitplatte geht, der Stickstoffgehalt vergröfsert und der Sauerstoffgehalt verkleinert wird, mufs die entgegengesetzte Wirkung stattfinden für die rückbleibende Luft. Aber das letztere Resultat der Atmolyse läfst sich nicht ohne eine Abänderung des Versuchsverfahrens zur Anschauung bringen.

In der Absicht, eine Vergröfserung des Sauerstoffgehaltes zu bewirken, wurde ein Luftvolum in einem über Quecksilber aufgehängten Gefäfs abgesperrt; diese Luft liefs man durch eine 2 Millimeter dicke Graphitplatte mit einem leeren Raume communiciren, welcher mittelst einer Luftpumpe unterhalten wurde; während des ganzen Versuchs stand das Quecksilber in einer mit diesem leeren Raum verbundenen Röhre nur um 1 Zoll niedriger als in dem Barometer.

Das Gefäfs, welches die zu atmolysirende Luft enthielt, bestand aus einem an beiden Enden offenen und etwa 400 Millimeter (15,75 engl. Zoll) hohen Cylinder. Das obere Ende war durch eine aufgekittete dicke Platte von Gutta-Percha verschlossen. Durch diese Platte ging ein weites Glasrohr, welches etwa noch 1 Zoll in das Gefäfs hineinragte. An die letztere Röhre war die Graphitscheibe befestigt, welche 27 Millimeter (1,04 Zoll engl.) im Durchmesser hatte und grofs genug war, das untere Ende des Glasrohres, an

welches sie angekittet war, zu verschliefsen. Das andere oder obere Ende desselben Rohres wurde mit einem Kork und einer engeren Glasröhre versehen und in Verbindung mit einer grofsen Glasglocke gesetzt, die auf dem Teller der Luftpumpe stand.

Der Durchgang des Gases hatte nur langsam statt, in Folge der ungewöhnlichen Dicke der Graphitplatte; es dauerte 3 Stunden, bis die Hälfte des ursprünglich in dem Gefäfs enthaltenen Luftvolums weggesaugt war. Die in dem Gefäfs rückbleibende Luft wurde in einer Reihe von Versuchen untersucht, bei welchen das ursprüngliche Volum auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ und $^1/_{16}$ verringert war.

Die bei Verringerung des Luftvolums auf die Hälfte rückbleibende Luft ergab in 2 Versuchen 21,4 und 21,57 pC. Sauerstoff, während die atmosphärische Luft bei der Untersuchung nach demselben Verfahren 21 pC. ergab.

Als das ursprüngliche Luftvolum auf ein Viertel verringert war, ergab die rückbleibende Luft in zwei Versuchen 21,95 und 22,01 pC. Sauerstoff.

Als das ursprüngliche Luftvolum auf ein Achtel verringert war, ergab die rückbleibende Luft 22,54 pC. Sauerstoff; und als das ursprüngliche Luftvolum auf ein Sechszehntel verringert war, ergab die rückbleibende Luft 23,02 pC. Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt hatte sich in dem letzten Versuche, wo die Wirkung am Beträchtlichsten war, etwa um ein Zehntel vergröfsert.

Vergleicht man die bei diesen Versuchen gefundenen Zahlen, so ergiebt sich, dafs bei einer Verringerung des ursprünglichen Luftvolums auf die Hälfte der Sauerstoffgehalt der rückbleibenden Luft etwa um $^1/_2$ pC. vergröfsert ist; dafs bei der Verringerung des noch rückbleibenden Luftvolums wiederum auf die Hälfte der Zuwachs des Sauerstoffgehalts wiederum $^1/_2$ pC. beträgt, und so fort; dafs also der Zuwachs

im Sauerstoffgehalt nach einer arithmetischen Reihe vorschreitet, während das Luftvolum nach einer geometrischen Reihe, oder im Verhältnifs der Potenzen der Zahl 2 abnimmt.

Verringerung von 1 Vol. Luft			Sauerstoff-gehalt		Zuwachs im Sauerstoffgehalt	
auf	1	Vol.	21	pC.	0	pC.
„	0,5	„	21,48	„	0,48	„
„	0,25	„	21,98	„	0,98	„
„	0,125	„	22,54	„	1,54	„
„	0,0625	„	23,02	„	2,02	„

Die Dichtigkeiten des Sauerstoffs und des Stickstoffs kommen sich allzu nahe, als dafs erwartet werden könnte, es lasse sich nach diesem Verfahren eine beträchtliche Scheidung bewirken. Wird die Dichtigkeit des Sauerstoffs = 1 gesetzt, so ist die des Stickstoffs = 0,8785. Die Quadratwurzeln aus diesen Zahlen sind 1 und 0,9373, und sie verhalten sich umgekehrt wie die Diffusions-Geschwindigkeiten der beiden Gase; die Diffusionsgeschwindigkeit ist also, die für Sauerstoff = 1 gesetzt, für Stickstoff = 1,0669. Die Diffusions-Geschwindigkeit des Stickstoffs ist um etwa 6,7 pC. gröfser als die des Sauerstoffs. Also könnte durch einfache Diffusion eines ganzen Volums Luft der Theorie nach der Sauerstoffgehalt nur um 6,7 pC. vergröfsert werden. Bei solchen Versuchen, wie die vorhergehenden, diffundirt nur etwa die Hälfte des Luftvolums, und somit ist möglicher Weise nur die Hälfte des angegebenen Betrags der Concentration des Sauerstoffs hervorzubringen. Etwa drei Viertel von dem theoretisch möglichen Betrag der Scheidung sind wirklich erreicht, obgleich der Apparat offenbar in der Beziehung unter ungünstigen Umständen functionirt, dafs die Luft innerhalb des Gefäfses in Ruhe ist.

Das Verfahren, durch Diffusion gemischte Gase zu scheiden, erinnert an die ursprüngliche Beobachtung von Döbereiner, dafs Wasserstoffgas aus einem über Wassers stehenden

Gefäfs, welches einen Sprung hatte, austrat — eine Beobachtung, welche für immer in der Geschichte der Wissenschaft ihre Stelle als Ausgangspunkt für die experimentale Untersuchung der Diffusion der Gase einnehmen wird. Diese Beobachtung erwies sich als ein Beispiel won gegenseitiger Diffusion, insofern Luft in das Gefäfs durch den Sprung zu derselben Zeit eintrat, in welcher Wasserstoff austrat, obgleich, wie Döbereiner die Erscheinung auffafste, sie mehr der einseitigen Diffusion oder dem Uebergang von Gas in nur Einer Richtung entspräche.

Die atmolytische Wirkung anderer, zu Versuchen über die Diffusion von Gasen geeigneter Platten, als der aus künstlich zubereitetem Graphit, wurde nun untersucht.

Das oben beschriebene barometrische Diffusiometer wurde mittelst einer 4 Millimeter dicken Platte von rothem unglasirtem Irdenzeug geschlossen, welche an das Glas mittelst eines Harzkitts befestigt wurde. Wie bei den Versuchen mit der Graphitplatte liefs man trockene Luft über die obere Fläche streichen. Die Luft, welche eintrat, während die Quecksilbersäule von 340 Millimeter auf 200 Millimeter fiel, ergab 79,45 pC. Stickstoff an der Stelle von 79. Als in der Röhre eine Quecksilbersäule von 508 Millimeter constant erhalten wurde, enthielt die eingetretene Luft 79,72 pC. Stickstoff, und als die Quecksilbersäule von 761 Millimeter, der ganzen Barometerhöhe, innerhalb 7 Minuten auf 679 Millimeter fiel, enthielt die eingetretene Luft 80,21 pC. Stickstoff. Diefs ist ein erheblicher Betrag von Scheidung, der 1 pC. übersteigt, während die Zeit beträchtlich viel kürzer war als bei den Versuchen mit Graphit. Der Thermometerstand war 19,5^0 C.

Auch bei Anwendung einer Platte von Gyps (Stuck), von 10 Millimeter Dicke, wurde der Stickstoffgehalt vergröfsert, wenn auch nicht so beträchtlich wie mit unglasirtem Irden-

zeug. Während der Normalgehalt der atmosphärischen Luft an Stickstoff zu 78,99 pC. beobachtet wurde, enthielt die in das Diffusiometer gesaugte Luft, bei einer Höhe der Quecksilbersäule

von 330 bis 200 Millimeter	79,26	pC. Stickstoff.
„ 508 Millimeter	79,32	„ „
„ 761 bis 685 Millimeter	79,53	„ „
„ 761 bis 685 Millimeter	79,69	„ „

Dafs eine Scheidung stattfand, tritt in hinlänglich bestimmter Weise hervor, und ist, wenn man die vergleichungsweise lockere Textur der Gypsplatte berücksichtigt, gewifs merkwürdig. Das Gas trat bei den zwei letzten Versuchen in etwa 1 Minute ein, was — wenn man den Vorgang mit dem bei dem unmittelbar vorhergehenden Versuch stattgefundenen vergleicht, wo der Druck geringer und der Durchgang des Gases entsprechend langsamer war — als ein zu rascher Durchgang, bei welchem sich keine vergröfserte Scheidung erwarten liefse, erscheinen möchte. Bei allen solchen sehr porösen Platten ist zu besorgen, dafs eine grofse Menge der Gasmischung in der Art der Capillar-Transpiration hindurchgehe, bei welcher keine Scheidung statt hat.

Es läfst sich schliefsen, dafs alle porösen Massen, wie locker auch ihre Textur sei, einige Wirkung bezüglich der Scheidung gemischter Gase, welche sich durch sie unter Druck bewegen, ausüben. Die in einen Raum durch eine Wand von Backsteinen oder durch einen Mörtelbewurf hindurchdringende Luft wird also um einen gewissen kleinen Betrag reicher an Stickstoff sein, als die äufsere Atmosphäre.

Der Röhren-Atmolysator.

Bei der Anwendung der Diffusion durch eine poröse Scheidewand zur Trennung gemischter Gase ist es für ein practisches analytisches Verfahren wünschenswerth, dafs der

Durchgang rascher erfolge, als diefs bei der Anwendung von Graphitplatten und anderen Diffusionsplatten von kleineren Dimensionen möglich ist, und ferner, dafs man den Procefs

Fig 8.

einen stetig sich fortsetzenden sein lassen könne. Beide Zwecke werden in beträchtlichem Grade erreicht durch Benutzung eines Rohrs von porösem Irdenzeug. Nichts hat sich gefunden, was besser entsprochen hätte, als die Anwendung des langen Rohrs einer holländischen Tabakspfeife als poröser Röhre. Ein Rohr von dieser Art, etwa 2 Fufs lang und von 2,5 Millimeter innerem Durchmesser, wird mittelst durchbohrter Korke innerhalb einer Glas- oder Metallröhre, die um einige Zoll kürzer ist und etwa $1^1/_2$ Zoll im Durchmesser hat (*e i* in Fig. 8) wie bei der Construction eines Liebig'schen Kühlapparates befestigt. Eine zweite dünne Röhre (*v*) wird in den einen dieser Korke eingesetzt und gestattet, den ringförmigen Raum mit dem Vacuum einer Luftpumpe communiciren zu lassen. Die äufsere Fläche der Korke und diejenigen Theile des

Pfeifenrohrs, welche aus der umgebenden Röhre herausragen, sind mit einem harzartigen Firnifs zu bekleiden, um sie für Luft undurchdringlich zu machen. Wenn nun ein gutes Vacuum auf der anderen Seite der Röhre *v* mittelst einer Luftpumpe hervorgebracht ist und unterhalten wird, läfst man die Gasmischung durch die Thonröhre hindurch gehen. Mehr oder weniger Gas dringt durch die porösen Wandungen der Röhre, während ein Theil vorwärts strömt und aus dem anderen Ende der Thonröhre entweicht, wo er aufgefangen werden kann. Der Gasstrom vermindert sich in dem Mafse als er vorwärts schreitet, wie ein Flufs der in einem Wasser durchlassenden Bette fliefst. Der specifisch leichtere und diffusibelere Bestandtheil der Gasmischung wird vorwaltend in den leeren Raum gesaugt, wobei der specifisch schwerere Bestandtheil in angereicherter Menge zurückbleibt und durch die Ausgangsöffnung der Thonröhre entweicht. Je langsamer die Gasmischung durch diese Röhre bewegt wird, um so gröfser ist der relative Betrag des in den leeren Raum eintretenden leichteren Gases und um so beträchtlicher ist die Concentration des schwereren Gases. Die Strömungs-Geschwindigkeit der Gasmischung kann man nach Belieben gröfser oder kleiner sein lassen, entweder indem man das Gas unter regulirtem Druck aus einem Gasometer ausfliefsen, oder indem man es unter solchem Druck in einen Gasrecipienten einsaugen läfst.

Um die Wirkung eines mehr oder weniger raschen Durchgangs durch den Röhren-Atmolysator zu beobachten, wurde der den Anstofs gebende Druck in der Art abgeändert, dafs dasselbe Volum, ½ Liter, atmosphärischer Luft in verschiedenen Zeiten durch den Apparat geleitet und aufgesammelt wurde. Das speciell für diese Versuche angewendete Thonrohr war keine Pfeifenröhre, sondern ein weites unglasirtes Rohr, etwa 431 Millimeter (17 Zoll engl.) lang und

von 19 Millimeter (0,75 Zoll) innerem Durchmesser. Es war erforderlich, ein so weites Rohr in eine verticale Stellung zu bringen, die Luft oben eintreten zu lassen und am unteren Ende des Rohres abzusaugen. Der Sauerstoffgehalt in dem aufgesammelten ½ Liter Luft war, wenn dasselbe aufgesammelt wurde :

	Versuch 1	Versuch 2	Im Mittel
in 1 Minute	21,00	. . . .	. . . . .
„ 13 „	22,38	22,25	22,29
„ 75 „	22,77	23,02	22,89
„ 120 „	23,25	23,22	23,23
„ 304 „	23,54	23,51	23,53.

Es zeigt sich, dafs der Sauerstoffgehalt der durch das Rohr gegangenen Luft mit der Langsamkeit des Durchgangs durch das Rohr zunimmt. Die Menge Luft, welche in das mittelst der Luftpumpe hervorgebrachte Vacuum gesaugt wird, mufs bei verlängerter Zeit sehr beträchtlich sein, aber die Steigerung des Sauerstoffgehalts ergiebt sich nur gering.

Da die vorstehenden Versuche unter Anwendung eines porösen Rohres angestellt waren, welches sich als weit und von beträchtlicher Capacität im Verhältnifs zu seiner inneren Fläche betrachten läfst, so wurde der Versuch dahin abgeändert, dafs an der Stelle jenes Rohres ein etwa achtmal so langes, sehr enges und defshalb nur geringe innere Capacität besitzendes Rohr angewendet wurde. Dieser zweite Atmolysator war zusammengesetzt aus 12 gewöhnlichen Tabakspfeifen-Röhren, deren jede etwa 10 Zoll lang war und 1,9 Millimeter inneren Durchmesser besafs; die Röhren waren mittelst aus vulkanisirtem Caoutchouc bestehender Verbindungsstücke zu einem einzigen Rohre vereinigt. Die Beweglichkeit an den Verbindungsstücken gestattete, dafs das Rohr zusammengefaltet und in einen Glascylinder gebracht werden konnte, aus welchem sich die Luft auspumpen liefs. Man liefs dann Luft unter dem Druck von einigen Zoll Wasser

durch diesen Atmolysator gehen. Der Apparat schien dann den besten Erfolg zu geben, wenn die am Ausgangsende austretende Luft etwa 1/4 Liter in der Stunde betrug. In einem Volum von 268 Cubikcentimetern, welches innerhalb einer Stunde hindurchgegangen war, wurden 24,37 pC. Sauerstoff gefunden. Der Strom wurde dann noch mehr verlangsamt, so dafs nur 108 Cubikcentimeter Gas in der Stunde hindurchgingen und aufgesammelt wurden, aber mit nur wenig weiterer Steigerung des Sauerstoffgehalts. Das Resultat bietet indessen insofern Interesse, als es die beträchtlichste Vergröfserung des Sauerstoffgehaltes, welche bis jetzt mittelst eines derartigen Apparates erhalten wurde, ausweist. Die aufgesammelte Luft enthielt 24,52 pC. Sauerstoff und 75,48 pC. Stickstoff; der Zuwachs im Sauerstoffgehalt ist 3,5 pC., oder 16,7 Th. Sauerstoff auf 100 Th. Sauerstoff, die in der Luft ursprünglich enthalten waren.

Mit der zuerst beschriebenen 24 Zoll langen einzelnen Pfeifenröhre wurde der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft, wenn 1 Liter in einer Stunde durch den Apparat ging, um etwa 2 pC. vergröfsert. Für 450 Cubikcentimeter, welche in dieser Zeit aufgesammelt wurden, ergab sich die Zusammensetzung zu 23,12 pC. Sauerstoff und 76,88 pC. Stickstoff. Etwa 9 Liter wurden während dieser Zeit in das Vacuum gesaugt.

Die Scheidung der in der Atmosphäre enthaltenen Gase ist für das, was der Atmolysator zu leisten vermag, eine schwere Probe, da die specifischen Gewichte dieser Gase unter einander nur wenig verschieden sind. Aber für Gase, deren specifische Gewichte in höherem Grade verschieden sind, kann der Betrag der Scheidung sehr bedeutend werden.

Mehrere Versuche wurden ausgeführt mit einer Mischung gleicher Volume Sauerstoff und Wasserstoff, welche durch das einzelne, 24 Zoll lange Atmolysator-Rohr geleitet wurde.

1. Von dieser Mischung traten bei einem Versuche 7,5 Liter in das Rohr ein und 0,45 Liter wurden aufgesammelt. Das Gas, welches vor dem Eintreten in das Rohr 50 pC. Sauerstoff und 50 pC. Wasserstoff enthalten hatte, enthielt nach dem Austreten 92,78 pC. Sauerstoff und 7,22 pC. Wasserstoff.

2. Bei einem andern ähnlichen Versuche traten in der Zeit von zwei Stunden 14 Liter der Gasmischung in das Rohr ein und 0,45 Liter wurden ausgegeben. Das Gas, welches vor dem Eintreten in das Rohr 50 pC. Sauerstoff und 50 pC. Wasserstoff enthielt, ergab nach dem Austreten 95 pC. Sauerstoff und 5 pC. Wasserstoff; der Wasserstoffgehalt war von 50 auf 5 pC. verringert.

3. Bei einem Versuch mit Knallgas, aus 1 Vol. Sauerstoff auf 2 Vol. Wasserstoff bestehend, wurden bei einem Versuche in einer Stunde 9 Liter in den Apparat eintreten gelassen und 0,45 Liter aufgesammelt. Die Gasmischung, welche also vor dem Eintreten in den Atmolysator 33,33 pC. Sauerstoff und 66,66 Wasserstoff enthielt, ergab nach dem Austreten aus demselben 90,7 pC. Sauerstoff und 9,3 pC. Wasserstoff.

Das Resultat solcher Versuche ist in die Augen fallend, sofern das Gas nach dem Durchgang durch das poröse Rohr nicht mehr explodirbar ist und eine Kerze in ihm wie in reinem Sauerstoff brennt. Eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff explodirt nicht, so lange der Wasserstoffgehalt unterhalb 11 pC. ist.

Um die Analogie der Diffusion in einen leeren Raum mit der Diffusion in Luft zu zeigen, wurde nun die äufsere Glasröhre des Diffusionsapparates hinweggenommen und die poröse Röhre desselben direct der atmosphärischen Luft dargeboten. Eine Mischung aus gleichen Volumen Sauerstoff und Wasserstoff wurde nun mit derselben Geschwindigkeit,

wie in Versuch 1, hindurchtreten gelassen. Das der Atmolyse unterworfen gewesene und aufgesammelte Gas ergab die folgende Zusammensetzung :

Sauerstoff	51,75
Wasserstoff . . .	5,47
Stickstoff	42,78
	100,00,

welche sich auch in folgender Weise geben läfst :

Sauerstoff	40,38
Wasserstoff . . .	5,47
Atmosphärische Luft	54,15
	100,00.

Hier ist eine ähnliche Anreicherung des Sauerstoffgehaltes der Gasmischung zu beobachten, wie sie im Versuch 1 sich ergab; aber das aufgesammelte Gas ist nun durch atmosphärische Luft, welche durch Diffusion eintrat, verdünnt. Bei dem letztbeschriebenen Experiment übt offenbar die äufsere Luft dieselbe Wirkung aus, welche das durch die Luftpumpe hervorgebrachte Vacuum bei den vorher beschriebenen Versuchen ausübte.

Zwischendiffusion von Gasen. — Gegenseitige Diffusion.

Die Construction des Diffusiometers ist durch Bunsen wesentlich verbessert werden, durch die Anbringung einer Vorrichtung um das Rohr in dem Quecksilbertroge zu heben und zu senken; aber die Gypsmasse, welche in seinem Apparat die poröse Platte bildete, war allzu voluminös und sie löst sich, wenn unter Anwendung von Hitze getrocknet, leicht von den Wandungen der Glasröhre ab. Der genannte ausgezeichnete Forscher beharrt jedoch nicht länger auf der für Wasserstoff erhaltenen Zahl 3,4, welche so stark von der theoretisch sich berechnenden abweicht. Es ist in der That merkwürdig, dafs meine vor langer Zeit angestellten Ver-

suche für Wasserstoff im Allgemeinen eher über als unter der theoretisch sich für dieses Gas berechnenden Zahl, $\frac{1}{\sqrt{0,06926}} = 3,7994$, liegenden Zahlen ergaben. Läfst man die poröse Scheidewand aus Gyps bestehen, so betragen die darin befindlichen Hohlräume etwa $^1/_4$ des ganzen Volums und üben einen merklichen Einflufs auf das in Frage stehende Verhältnifs aus, je nachdem man ihre Räumlichkeit der des Instrumentes zurechnet oder nicht. Versuche, deren Anfang dahin gesetzt wurde, wenn diese Hohlräume, ebenso wie das Diffusiometerrohr, mit Wasserstoff gefüllt waren, ergaben unter Anwendung einer aus Gypsstuck bestehenden, 12 Millimeter dicken und ohne Anwendung von Wärme getrockneten Platte jetzt die Zahlen 3,783; 3,8 und 3,739, wenn das Volum der Hohlräume des Gypsstucks sowohl dem Luft- als dem Wasserstoffvolum, welche diffundirten, zugerechnet wurde; und 3,931; 3,949 und 3,883, wenn jenes Volum den letzteren nicht zugerechnet wurde. Da andererseits die Graphitplatte sehr dünn und das Volum der Poren allzu unbeträchtlich ist um in Betracht gezogen zu werden, so sind die mit derselben erhaltenen Resultate nicht mit der gleichen Unsicherheit behaftet. Bei Anwendung einer 2 Millimeter dicken Graphitplatte ergab sich für die Diffusion von Wasserstoff in Luft die Zahl 3,876, während die theoretische 3,8 ist, und für die Diffusion von Wasserstoff in Sauerstoff die Zahl 4,124, während die theoretische 4 ist. Bei Anwendung einer Graphitplatte von 1 Millimeter Dicke ergab sich für die Diffusion von Wasserstoff in Luft die Zahl 3,993; und bei Anwendung einer Graphitplatte von 0,5 Millimeter Dicke erhob sich die für die Diffusion von Wasserstoff in Luft gefundene Zahl auf 3,984; 4,068 und 4,067. Eine eben so beträchtliche Abweichung von der theoretisch sich berechnenden Zahl wurde beobachtet, wenn Wasserstoff in Sauerstoff oder in Kohlensäure, statt in atmo-

sphärische Luft, diffundirte. Alle diese Versuche wurden mit trockenen Gasen und über Quecksilber ausgeführt. Es ergiebt sich, dafs die Zahlen dann mit der Theorie am Annähernden übereinstimmen, wenn die Graphitplatte dick ist und die Diffusion somit nur langsam vor sich geht. Wenn die Diffusion sehr rasch ist, wie diefs bei Anwendung dünner Platten eintritt, so kann sich etwas wie eine Strömung innerhalb der Kanäle des Graphits bilden, welche in der Richtung des Wasserstoffgases vor sich geht und in Massen etwas Luft oder von dem schwereren Gas, welches es auch sei, zurücktreibt. Ich kann nur in dieser Weise das schwache Uebergewicht erklären, welches das leichtere und raschere Gas nach meinen Versuchen stets bei der Diffusion durch eine poröse Scheidewand erlangt.

Zwischendiffusion von Gasen ohne Anwesenheit einer porösen Scheidewand.

Die relative Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Gase diffundiren, wird durch das Diffusiometer angegeben, aber die absolute Geschwindigkeit der Molecular-Bewegung kann nicht mittelst desselben Instrumentes festgestellt werden. Für diesen Zweck erscheint es als erforderlich, dafs man ein Gas in Luft durch eine weite Oeffnung diffundiren läfst.

In neueren Versuchen, die ich angestellt habe, liefs ich ein schweres Gas, Kohlensäure, durch Diffusion in eine cylindrische Luftsäule emporsteigen, ähnlich wie ich in meinen früheren Versuchen über die Diffusion von Flüssigkeiten eine Salzlösung in eine überstehende Wassersäule emporsteigen liefs. Diese Methode, die Gasdiffusion zu untersuchen, scheint beträchtliche Genauigkeit zuzulassen und verdient weiter verfolgt zu werden. Ein Glascylinder von 0,57 Meter (22,44 Zoll engl.) Höhe enthielt in einer Reihe von Versuchen (die

Temperatur war 16° C.) bei dem Anfang eines jeden in dem unteren Zehntel seines Volums Kohlensäure und in den oberen neun Zehnteln Luft. Nach Verlauf einer gewissen Anzahl Minuten wurde das oberste Zehntel des Volums aus dem Ende des Cylinders abgezogen und auf Kohlensäure untersucht. Bevor die Kohlensäure oben auftrat, war sie eine Strecke von 0,513 Meter, also von etwas mehr als ½ Meter, aufgestiegen oder durch diese Distanz diffundirt. Die nach Verlauf von 5 Minuten in dieser Art gefundene Kohlensäure betrug in zwei Versuchen 0,4 und 0,32 pC.; die nach Verlauf von 7 Minuten gefundene 1,02 und 0,90, im Mittel 0,96 pC. Die Wirkung der Diffusion ist nun deutlich erkennbar und man kann sagen, dafs 1 pC. Kohlensäure sich durch eine Distanz von ½ Meter in 7 Minuten durch Diffusion verbreitet hat.

Ein Theil der Kohlensäure ist somit durch Diffusion mit einer mittleren Geschwindigkeit von 73 Millimeter in der Minute gewandert. Es mag hinzugefügt werden, dafs für Wasserstoff die Geschwindigkeit, mit welcher er in Luft, die in demselben cylindrischen Gefäfs enthalten war, abwärts diffundirte, zu 350 Millimeter für die Minute gefunden wurde, oder etwa fünfmal so grofs als die, mit welcher Kohlensäure aufwärts diffundirte. Bei diesen Versuchen war der Glascylinder lose mit Baumwolle angefüllt, um die Wirkung von Strömungen in der Luftsäule zu vermeiden; aber diese Vorsichtsmafsregel wurde als unnöthig befunden, da ähnliche Resultate später, ohne dafs Baumwolle angewendet wurde, sich ergaben. Zur Darlegung, wie regelmäfsige Resultate erhalten wurden, will ich diese Angaben vervollständigen durch die Mittheilung der Kohlensäuremengen, die nach Verlauf verschiedener Zeiten in der bereits besprochenen obersten Schichte gefunden wurden; diese Kohlensäuremenge betrug

	Versuch 1	Versuch 2	Im Mittel
nach 5 Minuten	0,4	0,32	0,36
„ 7 „	1,02	0,90	0,96
„ 10 „	1,47	1,56	1,51
„ 15 „	1,70	1,68	1,69
„ 20 „	2,41	2,69	2,55
„ 40 „	5,60	5,15	5,37
„ 80 „	8,68	8,82	8,75.

In 80 Minuten war die Kohlensäuremenge auf 8,75 pC. gestiegen, während 10 pC. die Menge sind, welche der vollständig eingetretenen Wirkung der Diffusion entsprechen würde.

Dieselbe innere Bewegung mufs stets die Oberhand haben in der atmosphärischen Luft, und mit selbst noch gröfserer Geschwindigkeit, im Verhältnifs von 1 zu 1,176, den relativen Diffusionszahlen für Kohlensäure und Luft. Es ist gewifs merkwürdig, dafs in vollkommen ruhiger Luft die Molecule derselben von selbst ihre Stelle wechseln und nach jeder Richtung hin sich innerhalb 5 oder 6 Minuten auf eine Strecke von $^1/_2$ Meter bewegen müssen. Die Molecule des Wasserstoffgases verbreiten sich auf einen Abstand von 1 Meter in je 1 Minute. Eine solche Molecular-Bewegung mag ein Wirkungsmittel von beträchtlicher Kraft abgeben für die Verbreitung von Wärme durch ein Gasvolum. Auf ihr scheint die rasche Verbreitung der Wärme in Wasserstoff, dem diffusibelsten aller Gase, zu beruhen.

Ueber das Atropin;

von *W. Lossen.*

Niemann hat in seiner Arbeit über das Cocaïn (diese Annalen CXIV, 213) die Aehnlichkeit des Cocaïns mit dem Atropin hervorgehoben, namentlich angegeben, dafs beim Erhitzen des Atropin-Goldchlorids Benzoësäure entstehe. Dieselbe Säure bildet sich nach H. Ludwig (N. Br. Arch. CVII, 129) beim Erhitzen des Atropins mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Mit der Untersuchung des Cocaïns beschäftigt, habe ich das Atropin auf ähnliche Weise zu zerlegen gesucht, wie das Cocaïn, um zu erfahren, wie weit die von Niemann angenommene Aehnlichkeit beider Alkaloïde gehe. Das Resultat dieser Versuche war, dafs das Atropin unter dem Einflufs starker Mineralsäuren zerlegt wird in eine Säure, welche nicht Benzoësäure ist, und in eine Base, welche ich anfangs für sauerstofffrei hielt, weil sie flüchtig ist und aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Kalihydrat als Flüssigkeit abgeschieden wird. Die inzwischen von Pfeiffer und von Kraut über das Atropin veröffentlichten Untersuchungen (diese Annalen CXXVIII, 273 und 280) enthalten vieles, was mit meinen Beobachtungen übereinstimmt, anderes, was von denselben abweicht. Sie veranlafsten mich zur nochmaligen Prüfung meiner Beobtungen, deren vorläufiges Resultat ich im Nachstehenden veröffentliche, um mir das Recht vorzubehalten, diesen Gegenstand in der von mir eingeschlagenen Richtung weiter zu verfolgen.

Erhitzt man eine Lösung von Atropin in concentrirter Salzsäure im Wasserbade, so erfolgt nur langsam Zerlegung desselben; in einigen Stunden vollendet sich diese Zerlegung bei 120°. Es scheidet sich am Boden der Flüssig-

keit eine Säure als zähflüssige Masse ab. Dieselbe wurde in Aether gelöst und der Rest durch Schütteln mit Aether der salzsauren Lösung entzogen. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterliefsen beim Verdunsten die Säure als einen Syrup, der nur sehr langsam und unvollständig krystallinisch wurde. Um die noch braun gefärbte Säure zu reinigen, wurde dieselbe destillirt, nachdem ich mich zuvor von der Flüchtigkeit überzeugt hatte; das Destillat erstarrte zum gröfsten Theile krystallinisch, war aber noch stark gefärbt. Dasselbe wurde mit Barytwasser behandelt, in welchem sich fast alles auflöste; die Lösung trübte sich auf Zusatz von Salzsäure stark, die Trübung vereinigte sich nach einiger Zeit entweder zu dendritischen kleinen Krystallen, oder zu Tropfen, welche ebenfalls krystallinisch erstarrten. Durch nochmaliges Auflösen in Barytwasser, Kochen der Lösung mit etwas Thierkohle und nochmaliges Fällen wurde die Säure vollkommen farblos erhalten. Soweit sich meine Beobachtungen über die so gereinigte Säure erstrecken, stimmen dieselben im Wesentlichen überein mit den Beobachtungen Pfeiffer's und Kraut's über die von ihnen erhaltenen Säuren; es scheint mir nicht zweifelhaft, dafs diese beiden Säuren sowohl mit einander als mit der von mir erhaltenen Säure identisch sind. Was die Zusammensetzung betrifft, so kann ich bis jetzt nur die Resultate einer einzigen Analyse mittheilen, aus welcher noch keine Formel mit Sicherheit abzuleiten ist. Ich stelle dieselben mit den von Pfeiffer und von Kraut erhaltenen Resultaten und den daraus abgeleiteten Formeln zusammen.

0,2111 Grm. der geschmolzenen Säure gaben 0,5709 $ΘΘ^2$ und 0,109 $H^2Θ$.

Formel $C^{24}H^{22}Θ^5$:

	berechnet		gefunden
24 C	288	73,85	73,76
22 H	22	5,64	5,74
5 O	80	20,51	—
$C^{24}H^{22}O^{5}$	390	100,00.	

Pfeiffer's Formel : $C^{24}H^{24}O^{5}$:

	berechnet	Pfeiffer
C^{24}	73,47	73,6
H^{24}	6,12	6,1
O^{5}	20,41	—
	100,00	

Kraut's Formel : $C^{9}H^{8}O^{2}$:

	berechnet	Kraut
C^{9}	72,97	72,34
H^{8}	5,41	5,51
O^{2}	21,62	—
	100,00.	

Dampft man die salzsaure Lösung des zersetzten Atropins nach Entfernung der Tropasäure ein, so erhält man das krystallinische, leicht zerfliefsliche salzsaure Salz der neben der Tropasäure gebildeten Base. Nur in concentrirter Lösung desselben entsteht durch Platinchlorid ein Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen leicht auflöst, beim Erkalten der Lösung in schönen Krystallen anschiefst. Die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes schied auf Zusatz von Kalilauge eine stark alkalisch reagirende, ölige Flüssigkeit ab, welche sich oben auf der kalischen Lösung sammelt. Da ich mich überzeugt hatte, dafs die Base mit Wasserdämpfen flüchtig ist, suchte ich das noch stark gefärbte Oel dadurch zu reinigen, dafs ich es, in einer gröfseren Quantität Wasser vertheilt, der Destillation unterwarf. Es wurde etwa $^{1}/_{2}$ Pfund Wasser abdestillirt, das Destillat war klar und schwach alkalisch; mit Salzsäure neutralisirt hinterliefs es beim Verdampfen im Wasserbad wieder das krystallinische zerfliefsliche Salz, welches mit Platinchlorid denselben Niederschlag gab, wie vor der Destillation. Es zeigte sich aber, dafs nur ein verhältnifsmäfsig geringer Antheil der Base sich

verflüchtigt hatte; defshalb wurden noch drei- bis viermal ½ Pfund Wasser abdestillirt, aus jedem Destillat wurde das gleiche salzsaure Salz erhalten. Obwohl die ganze Menge der Base kaum 1 bis 2 Grm. betrug, war doch erst der kleinere Theil destillirt; ich versuchte defshalb den Rest mit Amylalkohol überzudestilliren. Derselbe nahm die Base leicht aus der wässerigen Lösung auf; bei der Destillation verflüchtigt sie sich ebenfalls mit dem Amylalkohol und kann dem Destillat durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen werden. Da aber auch hierbei nur verhältnifsmäfsig geringe Quantitäten verflüchtigt wurden, reinigte ich den noch nicht destillirten Rest auf andere Weise. Er wurde dem Amylalkohol durch verdünnte Salzsäure entzogen, aus dem salzsauren Salz das krystallisirte Platindoppelsalz dargestellt. Die Lösung dieses Platinsalzes in heifsem Wasser wurde mit einer Lösung von Chlorkalium versetzt, worauf sich beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag von Kaliumplatinchlorid absetzte. Das Filtrat von demselben wurde im Wasserbad zur Trockne gebracht und dem Rückstand das salzsaure Salz mit absolutem Alkohol entzogen. Nach Verjagung des Alkohols wurde die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit Kalilauge versetzt, wodurch sich die Base wieder als Oelschicht, und zwar ziemlich farblos, abschied. Sie wurde mit möglichst von Alkohol befreitem Aether aufgenommen, die wässerige Lösung noch mehrmals mit Aether ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden durch Stehenlassen über geschmolzener Potasche entwässert und dann der Destillation unterworfen. Nachdem der Aether im Wasserbade möglichst vollständig abdestillirt ist, bleibt ein noch braun gefärbtes Oel, welches beim Erkalten faserig krystallinisch erstarrt. Bei vorsichtigem Erhitzen im Wasserstoffstrom destillirt dasselbe fast farblos über, das Destillat erstarrt wieder krystallinisch. Um dasselbe

von allem Aether und etwa noch vorhandener Feuchtigkeit zu befreien, wurde es längere Zeit in einem Wasserstoffstrome auf 120° erhitzt, färbte sich dabei aber wieder etwas dunkler. Die Flüchtigkeit der Base und der Umstand, dafs sie aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali als Flüssigkeit abgeschieden wird, veranlafsten mich zu der Meinung, dieselbe sei sauerstoffrei; die Analyse der Base und ihres Platinsalzes zeigte, dafs dem nicht so ist. Zur Analyse wurde die destillirte, im Wasserstoffstrom getrocknete Base verwandt, die aber noch etwas gefärbt war.

0,1742 Grm. gaben 0,4307 $ӨΘ^2$ und 0,1704 $H^2Θ$.

	berechnet		gefunden
$Ө^8$	96	68,09	67,43
H^{15}	15	10,64	10,87
N	14	9,93	—
Θ	16	11,34	—
$Ө^8H^{15}NΘ$	141	100,00.	

Die Base schmilzt bei circa 60°, bleibt aber weit unter dieser Temperatur flüssig. Aus den Lösungen ihrer Salze schied sie sich auf Zusatz von Kalilauge immer als Flüssigkeit ab, welche selbst unter 0° nicht krystallisirte, sondern höchstens zähflüssig wurde. Nur einmal, als ich Stückchen des festen salzsauren Salzes in Kalilauge brachte, wurde die ausgeschiedene Base ebenfalls fest, und zwar krystallinisch. Sie löst sich in reinem Wasser ziemlich leicht auf, noch leichter in Alkohol und in Aether; die Lösungen reagiren stark alkalisch. Hält man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab über die Lösung, so bilden sich an demselben weifse Nebel. Aus der ätherischen Lösung habe ich die Base in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen erhalten, zuweilen auch in gröfseren, aber weniger deutlichen Krystallen. Die kleinen Krystalle stellen sich unter dem Mikroscop als sehr einfache Combinationen des Prisma's ∞ P mit der basi-

schen Endfläche OP dar, wie es scheint, dem monoklinometrischen System angehörend. Die Winkel weichen nur wenig von 90° ab, so dafs ich anfangs die Krystalle für die gleiche Combination des quadratischen Systems gehalten habe.

Das Platindoppelsalz der Base ist in Wasser ziemlich leicht löslich; aus heifs gesättigter Lösung scheidet es sich beim Erkalten in langen, feinen, orangefarbenen Nadeln ab. Aus weniger concentrirten Lösungen erhält man mitunter gröfsere, prismatische Krystalle, welche, selbst bei Anwendung nur geringer Mengen, leicht eine Länge von 10 bis 15^{mm}, bei 2 bis 3^{mm} Breite erreichen, aber keine gut ausgebildeten Formen zeigen. Aus der kalt gesättigten Lösung fällt Alkohol noch weitere Mengen des Salzes; ist die Lösung sehr verdünnt, so scheiden sich auf Zusatz von Alkohol oft erst nach längerer Zeit kleine Krystalle aus, welche unter dem Mikroscop deutlich erkennbare Formen zeigen. Die einfachsten Formen sind rhombische, vielleicht schiefrhombische Prismen, combinirt mit der basischen Endfläche, so dafs die Krystalle theilweise fast wie Rhomboëder aussehen. An gröfseren Krystallen zeigen sich noch Pyramiden-, Pinakoïd- und andere Flächen, deren Deutung mir nicht bei allen gelang. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz kann bis 140° erwärmt werden, ohne an Gewicht abzunehmen; bei 150 bis 160° erfolgt Zersetzung.

1. 0,1959 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2004 ЄΘ^2, 0,0891 $H^2\Theta$ und 0,0559 Pt.

2. 0,2358 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2399 ЄΘ^2 und 0,1004 $H^2\Theta$; 0,1864 Grm. gaben 0,0529 Pt.

3. Das aus 0,3855 Grm., bei 120° getrocknet, durch Glühen mit Natronkalk entwickelte Ammoniak sättigte 3,06 CC. titrirter Oxalsäure, von welcher 1 CC. 0,005 Grm. N entspricht.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C^8	96	27,65	27,89	27,75	—
H^{16}	16	4,61	5,05	4,73	—
N	14	4,03	—	—	3,97
O	16	4,61	—	—	—
Pt	98,7	28,43	28,53	28,38	—
Cl^3	106,5	30,67	—	—	—
$C^8H^{15}NO, HCl, PtCl^2$	347,2	100,00.			

1. Ist Platinsalz aus dem salzsauren Salz, welches direct durch Zersetzung des Atropins erhalten wurde. 2. Ist Platinsalz aus der mit Wasser überdestillirten Base.

Vergleicht man die Angaben, welche Kraut über das Platinsalz seines Tropins und das ebenfalls von ihm durch Zersetzung des Atropins mit Salzsäure erhaltene Platinsalz macht, so scheint es mir in hohem Grade wahrscheinlich, dafs dasselbe von dem von mir erhaltenen Platinsalze nicht verschieden ist. Kraut's Analysen der Tropinsalze enthalten nichts, was der Annahme der Formel $C^8H^{15}NO$ für das Tropin geradezu widerspräche. Defshalb gebe ich der von mir beschriebenen Base noch keinen Namen, indem Kraut's weitere Mittheilungen es ergeben werden, ob das Tropin mit derselben identisch ist.

Nimmt man für die Tropasäure die Formel $C^9H^8O^2$ an, so läfst sich die Zersetzung des Atropins durch die Gleichung :

$$C^{17}H^{23}NO^3 = C^8H^{15}NO + C^9H^8O^2$$

darstellen. Bei Annahme der Formel $C^{24}H^{22}O^5$ oder $C^{24}H^{24}O^5$ kann man einstweilen keine einfache Zersetzungsgleichung aufstellen, müfste auch dem Atropin wahrscheinlich eine weit complicirtere Zusammensetzung zuschreiben, als man bis jetzt thut. Defshalb erscheinen mir diese Formeln sehr zweifelhaft, trotz der scheinbaren Uebereinstimmung der Analysen mit denselben.

Universitätslaboratorium in Halle, Februar 1864.

Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover.

Ueber die Verbindungen des Mannits mit den alkalischen Erden;

von *G. Hirzel* aus Leipzig.

Die Verbindungen des Mannits mit den alkalischen Erden sind von Brendecke, später anscheinend ausführlicher von Ubaldini *) untersucht. Indem der letztere Mannit zugleich mit Kalkhydrat, Baryt- oder Strontiankrystallen in Wasser löste, die Lösung nach zweitägigem Stehen mit Weingeist fällte und die Niederschläge durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist reinigte, erhielt er Verbindungen, deren Zusammensetzung er durch die nachstehenden Formeln ausdrückt:

Mannitate de chaux:	$CaO, C_6H_7O_6$	oder	$2\,CaO, C_{12}H_{14}O_{12}$.
Mannitate bibarytique:	$2\,BaO, C_6H_7O_6$	oder	$4\,BaO, C_{12}H_{14}O_{12}$.
Bimannitate de strontiane:	$SrO, 2\,C_6H_7O_6$	oder	$SrO, C_{12}H_{14}O_{12}$.

Diese drei Verbindungen halten nach Ubaldini noch Wasser, nämlich

die Kalkverbindung, neben Vitriolöl getrocknet,	2 At. (auf 6 At. C)
die Barytverbindung „ „ „	5 At. (auf 6 At. C)
die Strontianverbindung „ „ „	8 At. (auf 12 At. C).

Endlich will Ubaldini durch freiwilliges Verdunsten der Mannitkalklösung anfangs Mannitkrystalle, dann eine krystallische Kalkverbindung, $C_{12}H_{14}O_{12}, CaO$, neben einer sehr kalkreichen Mutterlauge erhalten haben. Durch Erhitzen der Mannitkalklösung entstehe ein Niederschlag, vielleicht $C_{12}H_{14}O_{12}, 6\,CaO$.

*) N. Ann. chim. phys. LVII, 213; vgl. auch Gmelin VII, 794.

Ubaldini's Angaben haben ohne Anstofs ihren Weg durch deutsche und ausländische Journale gefunden und sind bereits in verschiedene Lehrbücher *) übergegangen. Dennoch sind seine analytischen Belege nicht geeignet, seine Angaben zu stützen und letztere zum Theil mit handgreiflichen Fehlern behaftet. In der Barytverbindung fand Ubaldini seiner Angabe nach :

37,6 Baryt und 63 Mannit
37,9 „ „ 62,7 „

seinen analytischen Belegen zufolge :

37,68 Baryt und 47 Mannit
17,95 „ „ 61,93 „

während seine Formel verlangt : 62,73 Baryt und 37,27 Mannit.

Uebereinstimmung zwischen Angabe und Formel wird dann erhalten, indem statt :

Baryt 62,73 und Mannit 37,27

geschrieben wird :

Baryt 37,3 und Mannit 62,7.

Es war demnach ein Zweifel an der Richtigkeit der Ubaldini'schen Angaben gerechtfertigt und eine neue Untersuchung der betreffenden Verbindungen geboten, die ich auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Dr. Kraut ausgeführt habe.

Die Darstellung der Mannitverbindungen wurde nach Ubaldini's Vorschrift vorgenommen, indem entweder 200 Grm. Mannit, 66 Grm. Kalkhydrat und 660 Grm. Wasser oder auf dieselbe Menge Mannit und Wasser äquivalente Mengen Baryt- und Strontiankrystalle angewandt wurden. Nach zweitägigem Stehen und häufigem Umschütteln filtrirte ich die

---

*) Ich habe in Gmelin's Handbuch VII, 794 auf diese Fehler aufmerksam gemacht. *Kraut.*

Lösung in starken Weingeist von 81 pC., nachdem der von Ubaldini vorgeschriebene Weingeist von 36 Grad sich als ganz ungenügend erwiesen hatte, eine Fällung zu erzeugen. In allen Fällen wurde der Niederschlag von der Mutterlauge möglichst getrennt und im Wasserstoffstrome bei 100° bis zur völligen Gewichtsconstanz getrocknet, wozu in der Regel 14- bis 16stündiges Erhitzen erforderlich war.

I. *Mannitkalk.* — Die Verbindung fällt in weifsen, dichten Flocken nieder, welche sich am Boden des Gefäfses zur klebrigen, halbkörnigen und harzartigen Masse vereinigen. Sie ist nach dem Trocknen bei 100° gelblich, glasartig und durchscheinend, nicht mehr bei 100° schmelzbar.

1. 0,497 Grm. gaben 0,092 Grm. Kalk.
2. 0,4675 Grm. gaben 0,087 Grm. Kalk.
3. 0,7878 Grm. gaben 0,9265 Grm. CO_2 und 0,444 Grm. HO.
4. 0,429 Grm. gaben 0,5015 Grm. CO_2 und 0,2465 Grm. HO.

Hieraus ergiebt sich die Formel :

			1. u. 3.	2. u. 4.	F. Schrader *)
24 C	144	32,14	32,06	31,85	33,20
28 H	28	6,25	6,25	6,36	6,23
24 O	192	42,86	—	—	—
3 CaO	84	18,75	18,51	18,60	18,53
$2 C_{12}H_{14}O_{12}$, 3 CaO	448	100,00.			

Aus der vom Mannitkalk abgegossenen weingeistigen Mutterlauge schieden sich beim Stehen Mannitwarzen mit 1,8 pC. Kalk, dann fast kalkfreie Mannitkrystalle aus. Es wird also die Mutterlauge immer kalkärmer, wie den Löslichkeitsverhältnissen des Kalks entspricht.

Als nach Ubaldini's Vorschrift Weingeist von 36 Grad zum Fällen der Mannitkalklösung versucht wurde, blieb die

*) 1862 im hiesigen Laboratorium ausgeführte Bestimmungen.

Lösung in der Kälte völlig klar und schied beim Erhitzen Kalkhydrat aus.

II. *Mannitbaryt.* — Die anfangs entstehenden weifsen Flocken vereinigen sich am Boden des Gefäfses zum zähen Syrup.

1. 0,521 Grm. gaben 0,156 Grm. Baryt.
2. 0,4550 Grm. gaben 0,4585 Grm. CO_2 und 0,2185 Grm. HO.
3. 0,365 Grm. gaben 0,3645 Grm. CO_2 und 0,1795 Grm. HO.

			1. u. 2.	3.
12 C	72	27,85	27,47	27,23
14 H	14	5,41	5,31	5,41
12 O	96	37,15	—	—
BaO	76,5	29,59	29,94	—
$C_{12}H_{14}O_{12}$, BaO	258,5	100,00.		

Trockener Mannitbaryt wird durch trockene Kohlensäure nur sehr unvollständig zersetzt. Nach vollständigem Trocknen neben Vitriolöl bläht er sich bei 120° nicht mehr auf. Beim Zerlegen mit einer nicht ganz genügenden Menge Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats wurde *ein Mal* Mannitan erhalten.

III. *Mannitstrontian.* — Auch hier wurden Ubaldini's Angaben nur in Bezug auf die äufsere Beschaffenheit der Verbindung, nicht in Bezug auf ihre Zusammensetzung bestätigt gefunden.

1. 0,593 Grm. gaben 0,081 Grm. Strontian.
2. 0,351 Grm. gaben 0,045 Grm. Strontian.
3. 0,2865 Grm. gaben 0,3605 Grm. CO_2 und 0,1695 Grm. HO.
4. 0,3165 Grm. gaben 0,3975 Grm. CO_2 und 0,1950 Grm. HO.

			1. u. 3.	2. u. 4.
24 C	144	34,63	34,31	34,21
28 H	28	6,73	6,56	6,82
24 O	192	46,19	—	—
SrO	51,8	12,45	13,65	12,85
2 $C_{12}H_{14}O_{12}$, SrO	415,8	100,00.		

Mannitstrontian bräunt sich bei 150 bis 160°, ohne erheblich an Gewicht zu verlieren. Wenn man ihn hierauf mit wässeriger Schwefelsäure zersetzt und die Lösung freiwillig verdunsten läfst, so erhält man Mannitkrystalle, in denen ich die Gegenwart des syrupartigen Mannitans nicht constatiren konnte.

Die Zusammensetzung der von mir dargestellten Verbindungen wird also durch die folgenden drei Formeln ausgedrückt :

Mannitkalk : $2\ C_{12}H_{14}O_{12},\ 3\ CaO$

Mannitbaryt : $C_{12}H_{14}O_{12},\ BaO$

Mannitstrontian : $2\ C_{12}H_{14}O_{12},\ SrO$.

Die Vereinigung erfolgt demnach ohne Austritt von Wasser, im Gegensatz zu dem bei Vereinigung des Mannits mit Säuren stattfindenden Vorgange.

Mannit reducirt nach Favre Silberoxyd leicht, nach Riegel wässerige Gold-, Silber- und Quecksilbersalze. Ich habe gefunden, dafs salpetersaures Silberoxyd, Goldchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid auch kochende Mannitlösungen nicht verändern. Aus essigsaurem und reinem Silberoxyd werden in der Wärme oder bei längerem Stehen in der Kälte Silberspiegel reducirt. Noch mag erwähnt werden, dafs Wasserstoffsuperoxyd aus Mannit einen sauer reagirenden Körper erzeugt, welcher die Fehling'sche Kupferlösung reducirt.

Ueber die Bildung von Aethylamyläther und die Aetherbildung;

von *C. Friedel* und *J. M. Crafts* *).

Wir haben in einer vorhergehenden Mittheilung **) angegeben, dafs bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Amylalkohol wahrscheinlich s. g. gemischter Aethylamyläther entsteht. Die Bildung dieses Productes schien uns ein gewisses theoretisches Interesse zu bieten, so dafs es die Mühe lohne, diese Aetherart unter den zahlreichen Substanzen, die bei jener complicirten Einwirkung entstehen, nachzuweisen.

Um den nach Williamson bei 112° siedenden Aethylamyläther zu isoliren, haben wir von den Producten der Einwirkung des Amylalkohols auf Jodäthyl die zwischen 100 und 120° siedende Portion genommen. Dieselbe enthielt eine beträchtliche Menge von Jodverbindungen. Wir haben die Flüssigkeit in einem Kolben mit aufgesetzter Kühlröhre, so dafs das Verdampfende zurückflofs, mit Natrium erhitzt, und die Flüssigkeit, als das Natrium nicht mehr auf sie einwirkte, der fractionirten Destillation unterworfen. Nach zwei- bis dreimaliger Operation haben wir eine gewisse Menge einer farblosen, angenehm ätherartig riechenden, zwischen 110 und 113° siedenden Flüssigkeit erhalten, welche bei der Analyse die von der Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{C_5H_{11}}\end{matrix}\right\}\Theta$ geforderten Zahlen ergab.

In derselben Weise haben wir die entsprechende Portion der Producte behandelt, welche bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf Jodäthyl resultirten. Wir haben auch darin

*) Compt. rend. LVII, 986.

**) Diese Annalen CXXX, 198.

den Aethylamyläther gefunden. Die analysirte Flüssigkeit ergab etwas zu viel Kohlenstoff, was leicht zu erklären ist. In diesem Fall enthielt nämlich das Gemische, aus welchem der Aethylamyläther isolirt wurde, eine gröfsere Menge Jodamyl; das letztere gab bei der Einwirkung des Natriums Amyl, und die geringste Menge des letzteren mufste natürlich den Kohlenstoffgehalt der analysirten Substanz erhöhen.

Gemischter Aethylamyläther entsteht also sowohl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Amylalkohol als bei der von Jodamyl auf Aethylalkohol. Die Bildung dieses Körpers läfst sich übrigens leicht begreifen. Das Jodäthyl und der Amylalkohol wirken auf einander ein, wie das Jodäthyl und das Natriumäthylat bei Williamson's schönem Versuche, und Jodwasserstoff wird frei :

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HJ.$$

Die Jodwasserstoffsäure wirkt auf den überschüssigen Amylalkohol ein und bildet Jodamyl und Wasser. Das Wasser wiederum kann das Jodäthyl und Jodamyl zersetzen, so dafs wieder Aethylalkohol und Amylalkohol entstehen. Es geht so eine Art von abwechselnder Zersetzung vor sich, an welcher dieselben Elemente wiederholt Theil nehmen, bis das Gemische der Producte in einen darauf beruhenden Gleichgewichtszustand gekommen ist, dafs in jedem Augenblick für jeden Körper die Menge, welche zersetzt wird, und die, welche sich wieder bildet, gleich sind.

Es ist keine blofse Annahme, dafs sich Jodwasserstoffsäure und Wasser bilden. Wir haben bereits angegeben, dafs sich eine gewisse Menge Wasser an der Oberfläche der flüssigen Gemische nach der Einwirkung ausgeschieden findet, und wir haben uns davon überzeugt, dafs dieses Wasser eine erhebliche Menge Jodwasserstoffsäure enthält.

Wir wollen jetzt sagen, wefshalb wir diese Reaction als eine beachtenswerthe betrachten. Es scheint uns, dafs sie gewissen bezüglich der Bildung von Aether aus Alkohol ausgesprochenen Ansichten eine experimentale Stütze verleiht.

Bekanntlich kann das Chloräthyl, das Bromäthyl und das Jodäthyl eine fast unbegrenzte Menge Alkohol zu Aether umwandeln, durch eine Wirkung, welche man in die Categorie der geheimnifsvollen, als katalytische bezeichneten Vorgänge gesetzt hat. Einige Chemiker jedoch, unter Anderen A. Reynoso in seiner Abhandlung über die Aetherbildung *), haben die Ansicht ausgesprochen, dafs diese Umwandlung einer abwechselnden Zersetzung und Wiederbildung von Jodäthyl zugeschrieben werden könne.

Die Bildung des gemischten Aethylamyläthers scheint uns diese abwechselnde und wiederholt vor sich gehende Reaction gleichsam greifbar zu machen.

Diese Erklärung läfst sich nicht nur auf die Wirkung der organischen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen anwenden, sondern sie pafst auch vollkommen gut auf die der unorganischen Chlor-, Brom-, Jod- und schwefelsauren Salze, für welche man auch eine vorübergehende Zersetzung annehmen kann.

Pasteur hat in seinen schönen Untersuchungen über die Gährung dargethan, dafs die s. g. katalytische Wirkung des Ferments Nichts Anderes ist, als eine physiologische Wirkung, die sich allmälig auf Mengen der gährenden Substanz erstreckt, welche im Verhältnifs zu der Menge des Fermentes selbst sehr beträchtlich sind. Es scheint uns, dafs der von uns betrachtete Fall etwas Analoges bietet. Eine sehr geringe Menge Jodäthyl kann z. B. durch die wieder-

*) Annal. de chim. et de phys. 1856 (vgl. diese Annalen CI, 100).

holte Abwechselung von Zersetzung und Wiederbildung eine beträchtliche Menge Alkohol zu Aether werden lassen, und am Ende des Vorgangs findet sich das Jodäthyl noch in nicht merklich verringerter Menge vor. Die s. g. katalytische Wirkung ist also in diesem Falle eine wahre chemische, sich oft wiederholende Wirkung.

Ueber Crotonsäure;

von Dr. *A. Claus.*

Die Darstellung der Crotonsäure durch Zersetzung des Cyanallyls mittelst alkoholischer Kalilauge ist Will und Körner*) mit dem aus myronsaurem Kali erhaltenen Cyanallyl gelungen, während nach Lieke**) das aus Jodallyl durch Behandeln mit Cyansilber gewonnene Cyanallyl der gleichen Reaction unterworfen andere Producte, nämlich Ameisensäure und einen nicht näher untersuchten, stickstoffhaltigen, ölartigen Körper liefert. Ich hatte, ohne Lieke's Arbeit zu kennen, denselben Gegenstand in Untersuchung gezogen, hauptsächlich in der Absicht zu constatiren, ob die auf dem angegebenen Wege erhaltene Säure wirklich in die Reihe der Oelsäuren gehöre und mit der von Schlippe***) beschriebenen Crotonsäure identisch sei. Bei dieser Untersuchung bin ich nun zu Resultaten gelangt, die denen der Lieke'schen Abhandlung vollständig widersprechend sind, und die ich daher im Folgenden mittheile.

*) Diese Annalen CXXV, 272.

**) Diese Annalen CXII, 316.

***) Diese Annalen CV, 1.

Was zunächst die Darstellung des Cyanallyls betrifft; so gelingt dieselbe aus dem Jodallyl, wie man es durch Destillation von Glycerin mit Jod und Phosphor *) erhält, beim Behandeln mit Cyankalium in alkoholischer Lösung aufserordentlich leicht.

---

*) Man wendet am Besten auf 2 Aeq. Glycerin 1 Aeq. Jod und etwas mehr als 1 Aeq. Phosphor an. Aus 46 Grm. Glycerin, 30 Grm. Jod und 15 bis 20 Grm. Phosphor habe ich bei verschiedenen Darstellungen ziemlich constant etwa 30 Grm. reines Jodallyl erhalten. In eine tubulirte, mit einem aufrechtstehenden Liebig'schen Kühlrohr verbundene Retorte, die von aufsen durch sie umgebendes Wasser gut gekühlt ist, bringt man zunächst das zur Syrupconsistenz eingedampfte, mit dem feingepulverten Jod gemischte Glycerin und trägt durch den Tubulus, den man rasch wieder verstopfen mufs, die Phosphorstückchen so ein, dafs sie ganz von der Flüssigkeit bedeckt sind. Nach sehr kurzer Zeit beginnt die Einwirkung : in der Retorte tritt Feuererscheinung auf, und aus dem Kühlrohr entwickeln sich gelblichrothe, unangenehme, knoblauchartig riechende Dämpfe. Nach dem Erkalten destillirt man den Inhalt der Retorte über freiem Feuer ab, wobei die Temperatur etwa bis 200° C. steigt. Es bleibt eine poröse, braune Masse, die hauptsächlich aus Kohle, Phosphor und Phosphorsäure besteht, zurück, während sich das Destillat in zwei Schichten trennt, von denen die untere das Jodallyl ist, meist etwas gelb gefärbt von freiem Jod. Von diesem kann man es sehr leicht befreien durch Schütteln mit Quecksilber; nur mufs man dabei Sorge tragen, das Oel möglichst schnell wieder abzudestilliren, da bei längerer Berührung eine Umsetzung eintritt, die zuletzt mit dem Verluste alles flüssigen Jodallyls endet, unter Bildung einer gelblichgrünen, lockeren Masse. Dieses scheint entschieden auf der Entstehung einer dem Mercuräthyljodid analogen Allylverbindung zu beruhen, welche letztere man von dem gleichzeitig gebildeten Quecksilberjodid durch Schütteln mit einem Ueberschufs von Quecksilber (um Quecksilberjodür zu erhalten) und Ausziehen mit Aether trennen, und dann nach Verdunsten der ätherischen Lösung rein in kleinen Krystallen erhalten kann. Die Ergebnisse der Untersuchung dieses interessanten Körpers, mit der ich eben beschäftigt bin, hoffe ich in Kürze mittheilen zu können.

Schon nach 8- bis 10stündigem Erhitzen, welches im Wasserbade in einer Retorte, die mit passender Kühlvorrichtung versehen ist, vorzunehmen genügt, ist die Umsetzung bereits beendet, was man daran erkennen kann, dafs eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser kein Jodallyl mehr fallen läfst. Die von den ausgeschiedenen Jodkaliumkrystallen abgegossene Flüssigkeit kann durch Destillation aus dem Wasserbade leicht vom Alkohol befreit werden, und man erhält dann das Cyanallyl als eine fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringend widrigem, lauchartigem Geruch. Sie ist in Wasser, namentlich in solchem, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, ziemlich leicht löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, und scheint bei der Destillation gern Zersetzung zu erleiden und daher keinen constanten Siedepunkt zu besitzen. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung giebt sich durch reichliche Ammoniakentwickelung das Eintreten der erwarteten Reaction sogleich zu erkennen. Diese wurde ausgeführt in einer, mit einem aufrechtstehenden Liebig'schen Kühlrohr verbundenen Retorte, an welches sich eine doppelt Uförmig gebogene, unten durch verdünnte Salzsäure abgesperrte Röhre anschlofs, an der man beobachten konnte, ob sich neben Ammoniak vielleicht noch andere gasförmige Producte entwickelten; diefs war jedoch nicht der Fall. Nachdem die Ammoniakentbindung beendet und der Geruch des Cyanallyls vollständig verschwunden war, wurde der ganze Retorteninhalt nach Zusatz von Wasser im Wasserbade zur Trockne gedampft, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat, das ziemlich stark sauer reagirte, besafs einen eigenthümlichen, stechenden, entfernt an Propionsäure erinnernden Geruch, neben dem man jedoch den Essigsäuregeruch deutlich wahrnehmen konnte. Da ich diese Bildung von Essigsäure nur einer Zer-

setzung der Säure, die durch Eindampfen der, überschüssiges Kalihydrat enthaltenden, Lösung bewirkt wird, zuschreiben konnte, so habe ich dieses bei den späteren Darstellungen vermieden und das Verfahren in folgender Weise abgeändert: In die alkoholische Lösung, welche das aus dem Cyanallyl gebildete Kalisalz und noch freies Aetzkali enthielt, wurde längere Zeit Kohlensäure geleitet, bis kein Gas mehr absorbirt wurde; dann wurde bis zum Kochen erhitzt und von dem ausgeschiedenen kohlensauren Kali abfiltrirt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das aus der abfiltrirten Lösung erhaltene Salz von den letzten Spuren kohlensauren Kali's, sowie von einer kleinen Menge Jodkalium gereinigt, welche von in der alkoholischen Lösung nach dem Behandeln mit Cyankalium noch gebliebenem Jodallyl herrühren mochte. Aus diesem gereinigten Kalisalz wurde dann durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die wässerige Säure erhalten und zur Darstellung der übrigen Salze benutzt, deren verschiedene Analysen ihre Zusammensetzung als nach der Formel: $MO . C^8H^5O^3$ ergeben. Die Zersetzung des Cyanallyls durch alkoholische Kalilauge ist demnach in der erwarteten Weise erfolgt:

$$C^6H^5C^2N + KOHO + 2\,HO = KO . (C^6H^5)C^2O^3 + NH^3.$$

Nach der zuletzt erwähnten Methode erhält man eine farblose, stechend säuerlich, der Buttersäure sehr ähnlich, doch zugleich etwas brenzlich riechende Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten auf 0° C. die Säure in kleinen, weifsen Kryställchen abscheidet, die sich unter dem Mikroscop als prismatische Täfelchen erkennen lassen.

Ihre Salze zeigen im Allgemeinen fast genau dasselbe Verhalten, wie die entsprechenden Verbindungen der Acrylsäure; sie werden von Wasser ungemein leicht gelöst, mit Ausnahme des Silbersalzes, welches, nur in kochendem Wasser löslich, beim Erkalten sich in kleinen, undeutlichen Krystallen

absetzt. Beim Erhitzen auf 100° C. verlieren sie alle einen Theil ihrer Säure; sie sind dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich, sondern hinterlassen einen Theil als schwer oder nicht lösliches basisches Salz. Einige von ihnen, namentlich das Baryt-, Kalk- und Zinksalz, scheiden von solchen basischen Verbindungen schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung und beim längeren Stehen derselben an der Luft verhältnifsmäfsig nicht geringe Mengen aus, die in Wasser unlöslich, von freier Säure leicht aufgenommen werden.

Das *Natronsalz* ist in Wasser ungemein löslich und scheidet sehr leicht basisches Salz beim Kochen seiner wässerigen Lösung ab, aus der sich erst nach fast vollständigem Eindampfen das neutrale Salz in kleinen prismatischen Täfelchen ohne Krystallwasser absetzt, die jedoch an der Luft sehr schnell zerfliefsen.

Bei der Analyse hinterliefsen 0,631 Grm. im leeren Raum über Schwefelsäure krystallisirtes und getrocknetes Salz nach dem Glühen 0,318 Grm. kohlensaures Natron, was 0,186 Grm. oder 29,4 pC. Natron entspricht. (Die Formel $NaO . C^8H^5O^3$ verlangt 28,7 pC.)

Das *Kalisalz* ist in Wasser eben so löslich als das Natronsalz, auch in Alkohol löst es sich sehr leicht. Seine Krystalle, die nur aus ganz concentrirter heifser Lösung, wenn man sie unter dem Exsiccator erkalten läfst, erhalten werden können, lassen sich unter dem Mikroscop als kleine schmale Täfelchen erkennen; sie enthalten ebenfalls kein Krystallwasser und zerfliefsen sehr leicht.

Ich habe nur von dem im Wasserbade eingedampften Salze der Analyse unterworfen; dafs sich dabei natürlich der Kaligehalt bedeutend zu hoch stellt, erklärt sich aus der Bildung von basischem Salz, dessen Ausscheidung ich während des Eindampfens beobachten konnte. 0,734 Grm. des zuletzt im Luftbad bei 100° getrockneten Salzes lieferten nach dem Glühen 0,464 Grm. kohlensaures Kali, was 0,316 Grm. oder 43,05 pC. Kali entspricht. Die Formel des neutralen Salzes

fordert 37,9 pC. Kali. Dabei mufs ich bemerken, dafs auch während des Trocknens im Luftbad Säure entwich und bei den verschiedenen Wägungen niemals constant bleibendes Gewicht erzielt werden konnte.

Das *Barytsalz* dampft aus seiner wässerigen Lösung unter Abscheidung von ganz amorphem basischem Salz zu einer syrupdicken Flüssigkeit ein, die sich mit einer dicken Haut überzieht, welche der ganzen Masse das Aussehen eines fest gewordenen Gummi's verleiht. Entfernt man aber diese Haut und läfst die noch heifse Masse unter dem Exsiccator erkalten, so kann man unter dem Mikroscop zwischen dem amorph ausgeschiedenen basischen Salz leicht ein Gewirr von feinen Nädelchen erkennen, wie sie sich auch beim Verdunsten der neutralen Lösung im leeren Raum bilden.

Das *Kalksalz* verliert beim Kochen seiner wässerigen Lösung noch leichter, als das Barytsalz, einen Theil seiner Säure; doch erhält man zuletzt beim fast vollständigen Eindampfen neben vielem amorphem basischem Salz kleine, dicke, nadelförmige Krystalle der neutralen Verbindung, die aber an der Luft bald undurchsichtig werden, und unter Entbindung des eigenthümlichen Geruchs der Säure, wenigstens an der Oberfläche, in basisches Salz übergehen.

Das *Bleisalz* besitzt wohl die characteristischsten Formen aller dieser Salze und zeigt darin die gröfste Aehnlichkeit mit angelicasaurem Bleioxyd. Dampft man nämlich seine wässerige Lösung ziemlich weit ein, so scheidet sich während des Kochens kein basisches Salz aus; erst beim langsamen Erkalten krystallisiren kleine prismatische Blättchen aus, die sich am Boden des Gefäfses absetzen. Giefst man von diesen die Mutterlauge ab und läfst sie im leeren Raume weiter concentriren, so erhält man eine zweite Krystallisation von prächtigen, ähnlich dem acrylsauren Bleioxyd sternförmig gruppirten, glänzenden Nädelchen, in denen sich das neutrale

Salz ausscheidet, während die zuerst erhaltenen Blättchen der Krystallform des basischen Salzes entsprechen.

Die nach dem Eindampfen im Wasserbade zuerst abgeschiedenen Kryställchen wurden abfiltrirt, vorsichtig mit wenig Wasser ausgewaschen und im Luftbad bei 100° getrocknet; 0,207 Grm. derselben mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und geglüht hinterliefsen 0,206 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, 0,1514 Grm. oder 73,1 pC. Bleioxyd entsprechend; die Formel: 2 PbO . $C^8H^5O^3$ verlangt 74,2 pC. — Dagegen lieferten von den im leeren Raum erhaltenen Krystallen 0,648 Grm. beim Glühen mit Schwefelsäure 0,521 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, was 0,383 Grm. oder 59,1 pC. Bleioxyd entspricht, während sich aus der Formel des neutralen Salzes 59,04 pC. berechnen.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd gaben 0,475 Grm. des über Schwefelsäure im leeren Raum krystallisirten und getrockneten Salzes 0,439 Grm. Kohlensäure, also 0,1197 Grm. oder 25,3 pC. Kohlenstoff, und 0,126 Grm. Wasser, also 0,016 Grm. oder 2,94 pC. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C^8	48	25,53	25,3
H^5	5	2,66	2,94
O^3	24	12,77	—
PbO	111	59,04	59,1
		100,00.	

Das *Zinksalz* bleibt beim vollständigen Eintrocknen seiner wässerigen Lösung in kleinen prismatischen Täfelchen zurück, die an der Luft nicht so schnell wie die Krystalle der übrigen Salze zerfliefsen. Während des Eindampfens scheidet sich in reichlicher Menge unkrystallinisches basisches Salz in Gestalt eines weifsen Pulvers ab, das in Wasser nicht löslich ist. Auch die Krystalle des neutralen Salzes gehen an der Luft allmälig in basisches Salz über unter Entweichen von freier Säure, deren Geruch man dabei deutlich wahrnehmen kann.

Das *Silbersalz* habe ich durch Neutralisiren der reinen Säure, die wahrscheinlich zu verdünnt war, mit Silberoxyd

und Eindampfen der siedend heifs filtrirten Lösung nicht erhalten können. Dagegen bekam ich beim Versetzen der concentrirten Lösung des Kali- oder Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen, weifsen, dicken, käsigen Niederschlag, der sich so am Licht nicht leicht verändert. Beim Kochen löst sich ein Theil desselben auf, während der gröfste Theil zu metallischem Silber reducirt wird.

Diese Reduction ist schon beim einmaligen Aufkochen irgend erheblicher Mengen so bedeutend, dafs sich die inneren Gefäfswände mit einem vollständigen Silberspiegel überziehen. Aus der heifs abfiltrirten Lösung scheiden sich während des Erkaltens kleine undeutliche Krystalle des neutralen Salzes ab, welche aber beim Trocknen sehr rasch von reducirtem Silber braun werden, selbst wenn sie vor der Einwirkung des Lichtes möglichst bewahrt bleiben. Auch sie scheinen, aufser der Reduction, beim Trocknen im Luftbad Säure zu verlieren und theilweise in basisches Salz überzugehen.

0,673 Grm. bei 100° im Luftbad getrocknetes Salz, das sich beim Trocknen gebräunt hatte, verlor beim Glühen 0,283 Grm. oder 42,05 pC. Beim nachherigen Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Fällen durch Salzsäure ergab sich 0,508 Grm. Chlorsilber, was 0,3835 Grm. oder 56,99 pC. Silber entspricht. Die Formel $AgO . C^8H^5O^3$ verlangt 44,04 pC. Verlust und 55,96 pC. Silber.

Bei zwei anderen Analysen, die mit vorsichtig im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknetem Salz, das sich nur wenig gebräunt hatte, angestellt wurden, ergab sich der Silbergehalt, aus dem gefundenen Chlorsilber berechnet, zu 56,4 und 56,5 pC.

Die *Aethyloxydverbindung* der Säure scheint sich bei der Destillation des Kalisalzes mit Alkohol und Schwefelsäure zu bilden; wenigstens trat bei einem derartigen, im Kleinen vorgenommenen Versuch ein angenehm ätherischer, an Birnen erinnernder Geruch auf; doch gebrach es an Material, um den Aether in gröfserer Menge darzustellen und näher zu untersuchen.

Nach den im Vorhergehenden mitgetheilten Resultaten kann es, glaube ich, keinem Zweifel unterliegen, dafs die von mir aus Cyanallyl erhaltene Säure in die Reihe der Oelsäuren zu rechnen sei. Denn neben der characteristischen Eigenschaft derselben, schon beim Concentriren mit überschüssigem Kalihydrat, wenigstens zum Theil, in Essigsäure überzugehen, zeigen ihre Salze im ganzen Verhalten, vorzüglich in ihrer Neigung Säure auszugeben und basische unlösliche Salze zu bilden, mit den entsprechenden Salzen der Acrylsäure und Angelicasäure, also der nächst kohlenstoffärmeren und -reicheren Säure dieser homologen Reihe, die vollkommenste Uebereinstimmung. Mit der von Will und Körner dargestellten Säure halte ich sie natürlich für identisch und von der Crotonsäure Schlippe's glaube ich bei der grofsen Uebereinstimmung der beschriebenen Salze um so eher, dafs sie derselbe Körper ist, als sich die Differenzen, die eigentlich nur in der Unlöslichkeit des Bleisalzes und der ölartigen Form seiner übrigens noch nicht gereinigten Säure bestehen, bei einer näheren Untersuchung des Crotonöls und der aus ihm darstellbaren Säuren leicht aufklären lassen werden.

Freiburg i. B., im Februar 1864.

Ueber Cyanessigsäurebromid und Bromessigsäurecyanid;

von *H. Hübner.*

Als Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Verbindungen diente Bromessigsäurebromid, welches in folgender Art dar-

gestellt wurde. Zunächst bereitete man PBr_3, indem man tropfenweise Brom auf durchsichtigen Phosphor fliefsen liefs, der sich in einem gut gekühlten, mit Kohlensäure gefüllten Kolben befand. Darauf wurde 1 Aeq. PBr_3 längere Zeit mit 3 Aeq. Eisessig gekocht und dann das sehr stetig bei 81° siedende wasserklare Bromacetyl abdestillirt. Hierauf schlofs man 10 bis 15 Grm. desselben mit der zur Bildung von gebromtem Bromacetyl nöthigen Menge durch Chlorcalcium getrocknetes Brom in starken 20″ langen Glasröhren ein, welche in schmiedeiserne verschraubbare Kapseln eingelegt wurden. Nach zwei- bis vierstündigem Erhitzen in einem Luftbad auf 120 bis 140° war alles Brom verschwunden. Die Spitze der erkalteten Röhre verband man nun durch einen weiten Schlauch und ein weites Glasrohr mit einer leeren und einer mit Kalilauge gefüllten Waschflasche, so dafs beim Abbrechen der im Schlauch befindlichen angefeilten Röhrenspitze alle Bromwasserstoffsäure vom Kali verschluckt werden mufste; die leere Waschflasche nahm die zurücksteigende Kalilauge auf, aus der sie durch einen neuen Strom von HBr wieder herausgedrückt wurde.

Das im Wasserbad von etwas Brom und Bromwasserstoff befreite Bromid ging bis auf eine sehr geringe Menge stetig bei 149 bis 150° über, wie ich früher *) bei der Darstellung dieser Verbindung aus Brom und Chloracetyl angegeben habe, welche Angaben Herrn A. Naumann **) unbekannt geblieben zu sein scheinen. Herr Gal, der ebenfalls dieses Bromid nachträglich dargestellt hat, giebt den Siedepunkt etwas höher, bei 151 bis 153° an. Das Bromid ist eine dicke hellgelbe Flüssigkeit, von der ich aufser den von mir früher mitgetheilten Eigenschaften noch folgende erwähnen

*) Diese Annalen CXXIV, 315.

**) Daselbst CXXIX, 257.

will. Sie giebt beim Erhitzen sehr schwer Bromwasserstoff ab, erst bei angehender Verkohlung. Natrium wirkt nicht auf dieses Bromid ein, selbst nicht bei sehr starker Erhitzung. Kork und Caoutchouc zersetzt der Dampf des Bromids fast augenblicklich; beim längeren Verweilen auf der Haut verursacht es sehr tiefe Wunden. Die Reinheit dieser Verbindung wurde durch folgende Brombestimmung festgestellt:

0,3476 Grm. C_2H_2BrOBr gaben 0,6508 AgBr, d. h.:

gefunden	berechnet
79,6	79,2.

Zur Bereitung der in der Ueberschrift genannten Cyanidbromide wurde Cyansilber *) in einem kalt gehaltenen Rohr mit Bromessigsäurebromid, das zur Mäfsigung der Einwirkung mit Chloroform verdünnt worden war, übergossen, darauf das Rohr zugeschmolzen und zur vollständigen Umsetzung eine Stunde im Wasserbad erhitzt. Dann kochte man das gebildete Bromsilber mit Aether aus. Im ätherischen Auszug entstanden bald lange weifse sehr unlösliche Nadeln und viel später grofse durchsichtige, sehr lösliche Tafeln. Neben diesen Verbindungen tritt stets der an seinem stechenden Geruch erkennbare Bromessigsäureäther auf, welcher sich aus der schwer zu vermeidenden Beimischung des Aethers oder Chloroforms an Alkohol bildet.

Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform oder Aether konnte man die zwei krystallisirten Verbindungen leicht trennen. Die schwerlöslichen Nadeln wurden zur vollständigen Reinigung aus sehr viel kochendem Chloroform oder Aether oder aus einem Gemisch von Eisessig und Chloroform, worin sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Man erhält sie im letzten Fall als kleine Würfel, die, nach den Beobachtungen des Prof. Dr. v. Lang, dem tesseralen

*) Cyanzink konnte nicht verwandt werden.

System angehören, da für die Neigungswinkel der Flächen nahezu 90° gefunden wurden und die Krystalle keine Doppelbrechung zeigten. Aufser den Würfelflächen wurden keine anderen Flächen beobachtet.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergab sich aus folgenden Bestimmungen :

Erste Verbrennung. — 0,1589 Grm. der Verbindung gaben 0,1429 CO_2 und 0,0300 H_2O, d. h. 24,5 pC. CO_2 und 2,0 H_2O.

Zweite Verbrennung. — 0,2045 Grm. der Verbindung gaben 0,1769 CO_2 und 0,0442 H_2O, d. h. 23,6 pC. CO_2 und 2,3 H_2O.

Bei diesen Verbrennungen habe ich am Sichersten untereinander übereinstimmende Werthe erhalten, wenn ich die Verbindung mit feinem Kupferoxyd mischte und eine $^1/_2$' lange Schicht Kupferkörner (kein Blech) und hinter diesen Kupferoxyd vorlegte. Nochmals Kupferoxyd nach Limpricht's Vorschlag vorzulegen, halte ich für sehr wichtig, bei der seltenen Anwendung von reinem Kupfer.

0,2679 Grm. der Verbindung gaben 0,3379 AgBr, d. h. 53,7 pC. Br.

0,1515 „ „ „ „ 0,1940 „ „ „ 54,45 „ „

Diese Bestimmungen wurden durch Glühen mit Kalk ausgeführt, bei der zweiten das erhaltene geglühte AgBr nochmals mit Zn und reinerSchwefelsäure zersetzt und wieder gefällt, um eine möglicherweise vorhandene Cyansilberbeimengung zu entfernen.

0,1936 Grm. gaben 0,2648 Platinsalmiak, d. h. 8,6 pC. N und 0,1164 Grm. Pt, d. h. 8,5 pC. N.

0,1678 Grm. gaben 0,2382 Platinsalmiak, d. h. 8,9 pC. N und 0,1064 Grm. Pt, d. h. 8,9 pC. N.

Für die Zusammensetzung $C_2H_2(CN)OBr$ berechnet sich :

	berechnet		gefunden	
C_3	36	24,32	24,5	23,6
H_2	2	1,35	2,0	2,3
N	14	9,45	9,0	8,6
O	16	10,81	—	—
Br	80	54,05	54,45	53,7
	148	99,98.		

Diese Verbindung besitzt alle die Eigenschaften, die ich von derselben in einer früheren Arbeit bereits mitgetheilt habe. Vor allem ist nochmals hervorzuheben, dafs die Verbindung mit Wasser oder leichter mit Kali keine Blausäure liefert, sondern neben Bromammonium oder Ammoniak und Bromkalium Säuren, die ich nur spärlich auf diesem Weg erhalten konnte und daher lange erfolglos ihre Salze zu reinigen suchte. Als ich mich endlich damit beschäftigte sie aus Chloressigäther und Cyankalium, nicht Cyansilber, das, wie ich früher mitgetheilt habe, durch diese Aether nicht zersetzt wird, in gröfserer Menge darzustellen, erfuhr ich, dafs Prof. Kolbe die zwei Säuren, Cyanessigsäure und Malonsäure, die hier entstehen mufsten, in ganz gleicher Art mit wässerigem Cyankalium dargestellt und untersucht habe. Es blieb mir also nichts übrig, als diesen Theil meiner Arbeit liegen zu lassen.

Die Bildung des Cyanidbromids und seine Zersetzung durch Kali unter Ammoniakentwickelung kennzeichnen es unzweideutig als Cyanessigsäurebromid.

Die in Aether löslichen Krystalle, die bei der Einwirkung von gebromtem Bromacetyl auf Cyansilber entstehen, wurden aus Aether oder Chloroform so lange umkrystallisirt, bis sie ganz farblos waren und dann zu folgenden Bestimmungen verwendet :

0,1393 Grm. gaben 0,1795 Br, d. h. 54,7 pC. Br.

0,1750 Grm. gaben 0,2655 $PtCl_2NH_4Cl$ und 0,1190 Pt, d. h. 9,5 pC. N.

0,1537 Grm. gaben 0,1389 $ЄΘ_2$ und 0,0295 $H_2Θ$, d. h. 24,6 pC. $ЄΘ_2$ und 2,1 pC. $H_2Θ$.

Diese Werthe führen zur Zusammensetzung $Є_2H_2BrΘЄN$:

	berechnet		gefunden
$Є_3$	36	24,32	24,6
H_2	2	1,35	2,1
N	14	9,45	9,5
Br	80	54,05	54,7
Θ	16	10,81	—
	148	99,98.	

Diese Verbindung schmilzt bei 77 bis 79°; sie kann bei 20° noch flüssig bleiben und erstarrt dann selbst bei Berührung mit einem ihrer Krystalle nicht gleich. Sie ist leicht löslich in Aether, Weingeist, Chloroform, unlöslich in Wasser, zersetzt sich aber leicht in feuchter Luft. Nach den Bestimmungen des Dr. Strüver besitzt sie folgende Gestalt :

Krystallsystem : monoklinometrische Combination :

$$\{111\} . \{100\} . \{010\}.$$

			berechnet	beobachtet
Winkel :	(111) : (1$\bar{1}$1)	=	36,22°	35,33°
	(111) : (010)	=	71,49	71,49
	(111) : (100)	=	70,5	70,5
	(100) : (010)	=	90	90

Sehr wichtig ist, dafs diese dem Cyanessigsäurebromid gleich zusammengesetzte Verbindung mit Alkalien oder Wasser oder Alkohol gekocht in Bromessigsäure oder Bromessigäther (den man an seinem Geruch erkennt) und in Blausäure zerfällt, die wiederholt als dicker Niederschlag von Berlinerblau nachgewiesen wurde, daher diese Verbindung das Cyanid der Bromessigsäure sein mufs.

Das Dicyanid der Glycolsäure oder Milchsäure darzustellen wollte mir nicht gelingen, weder als ich Bromessig-

säurecyanid in Chloroform gelöst oder Bromessigsäurebromid im gehörigen Verhältnifs mit Cyansilber oder Cyankalium behandelte. Auch bemerkte ich, dafs sich Lactid und Jodcyan oder Chlorcyan oder wasserfreie Blausäure oder Cyangas in Aether gelöst nicht vereinigen, wohl aber Lactid und Brom. Ferner wurde vergebens versucht Bernsteinsäurechlorid mit Cyansilber umzusetzen.

In den zwei beschriebenen Cyanidbromiden sehe ich das schlagendste Beispiel für den Wechsel der Eigenschaften ein und desselben Verbindungsbestandtheils je nach seiner Stellung innerhalb der Verbindung.

Man wufste lange, dafs das Amid der Milchsäure leichter in diese Säure und Ammoniak zerfällt, als Alanin; es zeigte sich also hier je nach der Stellung des NH_2 ein Unterschied in der Leichtigkeit seines Austausches. Eben so wufste man, dafs Milchsäureäther und Aethylmilchsäure das Aethyl sehr ungleich festhalten.

Bei diesen zwei verschiedenen gleichzusammengesetzten Verbindungen tritt aber $\mathrm{C_2H_5}$ und beim anderen Beispiel NH_2, wenn sie austreten, als gleiche Verbindungen aus, oder wenn sie sich zersetzen zerfallen sie ganz gleich. Anders ist es bei den beschriebenen Cyanidbromiden; während nämlich das Cyan in dem einen leicht zerfällt, wird es im anderen unter gleicher Behandlung einfach abgeschieden.

Das Cyanessigsäurebromid giebt eben mit Kali Bromkalium und Ammoniak, und für den Stickstoff, der ja in den meisten Fällen bei mittlerer Wärme dreiäquivalentig ist, treten die dreiäquivalentigen Bestandtheile $\overset{''}{\Theta}$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{'}{\Theta}}{K}$ ein, welche wegen der Ammoniakbildung des Stickstoffs von $KH\Theta + H_2\Theta$ frei werden. Der Kohlenstoff des Cyans geht also wie immer unter diesen Umständen, wenn er noch mit einem einäquivalentigen Bestandtheil verbunden ist, in eine Ameisensäure

über, deren einer Wasserstoff z. B. hier durch $C_2H_3\Theta_2$ vertreten ist.

Diese neue Säure müfste aller Wahrscheinlichkeit nach zweibasisch sein, da in ihr zweimal $\begin{matrix}\Theta\\ H\end{matrix}$ mit $C\Theta$ verbunden anzunehmen sein möchte. Diese Verbindung hat also zwei gleich leicht durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome und eine zweibasische Verbindung ist doch wohl immer eine solche, in der zwei leicht vertretbare Bestandtheile gleichartige Stellung haben.

Das andere Bromidcyanid, $C_2H_2Br\Theta CN$, giebt mit Kali gekocht Blausäure und Bromessigsäure oder Glycolsäure :

$$\left.\begin{matrix}CN\\ CH_3\end{matrix}\right\} + 2H_2\Theta = \begin{matrix}CH_3\\ \underbrace{C\Theta\Theta}\\ NH_4\end{matrix} \quad \text{ebenso} \quad \left.\begin{matrix}CN\\ CH_2\\ C\Theta Br\end{matrix}\right\} + 3H_2\Theta = \begin{matrix}H\\ C\Theta\Theta\\ CH_2\\ C\Theta\Theta\\ H\end{matrix} + NH_4Br$$

Cyan-methyl; Cyanessigsäure-bromid; Malonsäure.

$$\begin{matrix}CH_3\\ C\Theta\\ CN\end{matrix} + H_2\Theta = \begin{matrix}CH_3\\ C\Theta\Theta\\ H\end{matrix} + CNH \quad \text{ebenso} \quad \begin{matrix}CH_2Br\\ C\Theta\\ CN\end{matrix} + H_2\Theta = \begin{matrix}CH_2Br\\ C\Theta\Theta\\ H\end{matrix} + CNH$$

Essigsäure-cyanid.

$$\text{„} + 2H_2\Theta = \begin{matrix}H\\ CH_2\Theta\\ C\Theta\Theta\\ H\end{matrix} + CNH + HBr.$$

Ich meine, hiernach wird es immer mehr wahrscheinlich, bedenkt man, dafs das Cyan im Alkoholcyanid gegen das Cyan im Säurecyanid denselben Unterschied zeigt, wie das Cyan in diesen Verbindungen, dafs diese Verschiedenheit, wie ich diefs schon früher ausgesprochen habe, davon abhängt, ob das Br, CN, $\begin{matrix}N\\ H_2\end{matrix}$, $\begin{matrix}\Theta\\ H\end{matrix}$ u. a. einäquivalentige oder mehräquivalentige Bestandtheile innerhalb der Verbindung durch einen Kohlenwasserstoff oder durch Kohlenoxyd gehalten werden, und auf der Gegensätzlichkeit dieser letzteren Verbindungen mag dann der ganze Unterschied in den Um-

setzungen des Aethylamins, Aethers u. s. w. einerseits und des Acetamids, Essigäthers u. s. w. andererseits beruhen und eben so die Verschiedenheit der zwei leicht vertretbaren Wasserstoffatome in der Glycolsäure *).

Ueber Valeriansäurecyanid.

Ich schliefse hieran einige Beobachtungen über das Valeriansäurecyanid, die ich in Gemeinschaft mit Herrn D. Cunze machte.

Je tiefer man in die Chemie eindringt, desto wichtiger erscheint es, möglichst viele Glieder einer Reihe organischer Verbindungen kennen zu lernen, weil es sich zeigt, dafs nicht immer alle Glieder ganz gleiche Eigenschaften haben, und es daher nothwendig wird ihre Gleichartigkeit oder Verschiedenheit wenigstens bei einigen Gliedern nachzuweisen. Aus diesen Gründen hielt man es nicht für überflüssig, ein zweites Säurecyanid der Essigsäurereihe darzustellen.

Das Valeriansäurecyanid wurde durch die Einwirkung von $\text{Ag}\text{Є}\text{N}$ auf $\text{Є}_5\text{H}_9\Theta\text{Cl}$ erhalten. Die Umsetzung erfolgt schon bei geringer Wärme; um sie aber zu beschleunigen, erhitzt man zweckmäfsig in zugeschmolzenen Röhren auf 110°. Darauf wurde das Cyanid unmittelbar vom AgCl, durch einen kleinen Kühler, abdestillirt. Bei 145 bis 150° ging der gröfste Theil der Verbindung über und diese Flüssigkeit erwies sich nach folgenden Bestimmungen als reines $\text{Є}_5\text{H}_9\Theta\text{Є}\text{N}$:

---

*) Gegen diese Ansicht könnte die Bildung von Bromessigsäure aus Br und Essigsäureanhydrid sprechen, schreibt man mit Gal :

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{Є}_2\text{H}_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \begin{matrix}\text{Br} \\ \text{Br}\end{matrix} = \text{Є}_2\text{H}_3\Theta\text{Br} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{Br}\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{essigs. Brom,}}$$

nicht aber schreibt man :

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{Є}_2\text{H}_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \begin{matrix}\text{Br} \\ \text{Br}\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_2\text{Br}\Theta \\ \text{Є}_2\text{H}_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \text{HBr} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_2\text{Br}\Theta \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \text{Є}_2\text{H}_3\Theta\text{Br}.$$

0,2169 Grm. des Cyanids gaben 0,1761 $H_2\Theta$ und 0,5184 $\text{Є}\Theta_2$,

und 0,2789 Grm. des Cyanids gaben mit Natronkalk zersetzt eine Menge NH_3, die 16,0 CC. Schwefelsäure sättigte, welche auf 1 CC. 0,00607725 Grm. enthielt, also fand man 0,03403 N, d. h.

	berechnet		gefunden
Є_6	72	64,87	65,1
H_9	9	8,1	8,9
Θ	16	—	—
N	14	12,6	12,2
	111.		

Das Valeriansäurecyanid ist eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit, sie ist leichter als Wasser und besitzt einen an Sellerie erinnernden Geruch. Mit Wasser zersetzt sie sich langsam, mit Kalilauge fast augenblicklich in KЄN und $\text{Є}_5H_9K\Theta_2$. Da der Siedepunkt des Cyanvaleryls bei 145 bis 150° gefunden ist und der des Cyanacetyls bei 93°, so scheint der Siedepunktsunterschied der Glieder dieser Reihe 19° zu sein.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff aus Zink, Schwefelsäure und Wasser auf dieses Cyanid konnte keine mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindung beobachtet werden, sondern nur wieder ein Zerfallen in Blausäure und Valeriansäure. — Beim Abdestilliren des Valeriansäurecyanids vom Chlorsilber ging zuletzt bei 160 bis 180° eine geringe Menge Flüssigkeit über, die nach einigen Tagen zu grofsen Krystallen erstarrte, wahrscheinlich eine dem Dicyandiacetyl entsprechende Verbindung.

Hiermit ist es nachgewiesen, dafs sich das Cyanvaleryl ganz gleichartig mit dem Cyanacetyl verhält.

Laboratorium in Göttingen, den 13. März 1864.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Methyl;

von *Carl Schorlemmer.*

Um die Frage über die chemischen Beziehungen der Alkoholradicale endgültig entscheiden zu können, mufs man, worauf ich in einer früheren Abhandlung aufmerksam machte, die Derivate der unteren Glieder dieser Reihe näher untersuchen. Versuche, welche ich zu diesem Zwecke über die Einwirkung von Chlor auf Methyl angestellt, haben zu eben so unerwarteten, als entscheidenden Ergebnissen geführt. Ein Gemisch gleicher Raumtheile von Chlor und Methyl, welches letztere durch Zerlegung einer concentrirten Lösung essigsauren Kaliums durch den galvanischen Strom dargestellt und durch Waschen mit Kalilauge und concentrirter Schwefelsäure sorgfältig gereinigt worden war, wurde in wohlverstopften, 2 bis 3 Liter haltigen Flaschen im Freien bei einer Temperatur von 5° dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt. Die Farbe des Chlors verschwand ziemlich rasch; farblose ölige Tröpfchen verdichteten sich an den Wänden der Flaschen und vereinigten sich nach einiger Zeit am Boden als eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche sich zum gröfsten Theile wieder verflüchtigte, als die Flaschen in ein warmes Zimmer gebracht wurden. Die gebildeten Substitutionsproducte bestanden demnach der Hauptsache nach aus einer Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 5° und 15° liegen mufste. Um diese Producte zu sammeln wurden die Flaschen erwärmt, bis alle Flüssigkeit verschwunden war, und dann mit dem Halse abwärts unter einer warmen gesättigten Kochsalzlösung, welche zur schnelleren Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffs mit etwas Natronlauge versetzt worden war,

geöffnet. Ungefähr die Hälfte des Gases wurde hierbei absorbirt; die Flaschen wurden nun aus der Salzlösung herausgenommen und in aufrechter Stellung mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchen eine Gasleitungsröhre und ein Heber befestigt waren. Durch den Heber lief eine warme Kochsalzlösung langsam ein und das so verdrängte Gas wurde in einer kleinen, mit einem Gemisch von Eis und Kochsalz umgebenen Vorlage verdichtet. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde einige Zeit mit festem Aetzkali in Berührung gelassen, um Wasser und die letzten Spuren von Chlorwasserstoff zu entfernen, und sodann der Destillation unterworfen. Das Sieden fing bei 11° an; der Siedepunkt stieg langsam und bei 30° waren gegen $^2/_3$ übergegangen. Durch einige weitere fractionirte Destillationen wurden hieraus einige Gramme einer zwischen 11 und 13° siedenden, farblosen und leicht beweglichen Flüssigkeit gewonnen, welche, wie aus nachfolgenden Analysen und Bestimmungen der Dampfdichte hervorgeht, nichts anderes als Chloräthyl ist, dessen Siedepunkt, characteristischen Geruch und die Eigenschaft, mit einer weifsen, grüngesäumten Flamme zu brennen, die erhaltene Verbindung besitzt.

Bei der Analyse ergaben :

1) 0,4245 Grm. Substanz 0,5670 Kohlensäure und 0,3025 Wasser.

2) 0,1870 Grm. Substanz 0,3855 Chlorsilber und 0,0165 metallisches Silber.

Berechnet nach der Formel C_2H_5Cl			Gefunden
C_2	24	37,21	36,43
H_5	5	7,75	7,92
Cl	35,5	55,04	55,63
	64,5	100,00	99,98.

Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren :

tion mit vielen organischen Substanzen zu vereinigen, schien es mir von Interesse, zu versuchen, ob dem durch den galvanischen Strom in Freiheit gesetzten Wasserstoff dieselbe Eigenschaft zukomme. Ich glaubte zwar im Voraus des Resultates sicher sein zu dürfen, aber ich entschlofs mich doch zur Ausführung einiger electrolytischer Versuche, weil es schon seit längerer Zeit meine Absicht war, durch das Experiment eine Ansicht zu prüfen, die ich mir über die Zersetzung organischer Säuren durch den Strom gebildet hatte. Ich will beifügen, dafs diese Versuche mich noch defshalb besonders reizten, weil einige der von anderen Chemikern veröffentlichten Beobachtungen mit meinen theoretischen Ansichten im Widerspruch stehen.

Ich will zunächst in möglichster Kürze die Betrachtungen mittheilen, nach welchen ich die Producte der Zersetzung organischer Säuren durch den galvanischen Strom glaubte voraussehen zu können. Ich beschränke mich darauf, den chemischen Theil dieser Betrachtungen mitzutheilen, indem ich vorerst meine Ansichten über die Natur des electrischen Stromes selbst, der eine sich zersetzende Flüssigkeit durchstreicht, unberücksichtigt lasse.

Wenn der galvanische Strom auf die wässerige Lösung des Salzes einer organischen Säure einwirkt, so wird zunächst, wie bei nahezu allen metallhaltigen Verbindungen, am negativen Pol das Metall in Freiheit gesetzt. Kann dieses das Wasser zersetzen, so wird Wasserstoff abgeschieden und es findet gleichzeitig an der Hydrode (— Pol) Anhäufung von Base statt. Der Rest des organischen Salzes wird durch die molecularen Zersetzungen, welche den Strom ausmachen, fortwährend nach dem positiven Pol hingeschoben und kann sich dort in zweierlei Weise verhalten. Er kann entweder, wenn das organische Molecul unmittelbar mit der Electrode in Berührung steht, direct in einfachere Bestandtheile zer-

fallen; er kann andererseits, wenn das organische Salz durch Wasser von der Electrode getrennt ist, zersetzend auf dieses einwirken; dadurch wird Sauerstoff in Freiheit gesetzt und gleichzeitig die organische Säure regenerirt, die sich defshalb an der Oxode (+ Pol) anhäuft.

Die Zersetzung der organischen Säure kann dabei immer als secundäre Reaction angesehen werden. Man kann annehmen, sie werde durch den Sauerstoff hervorgerufen, der sich als Gas entwickelt haben würde, wenn keine oxydirbare Substanz zugegen gewesen wäre. Die Producte dieser Zersetzung lassen sich daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus folgenden Betrachtungen voraussehen.

Der am + Pol verwendbar werdende Sauerstoff mufs dem Wasserstoff äquivalent sein, der am — Pol in Freiheit gesetzt wird; er mufs also auch äquivalent sein der Menge Metall, die im organischen Salz enthalten ist; und er wird mithin direct durch die Basicität der Säure angezeigt. Da ferner ein Molecul Wasser die zur Oxydation von zwei Aequivalenten Metall nöthige Menge Sauerstoff liefern kann, so sieht man leicht, dafs bei *zwei*basischen Säuren die Reaction zwischen *einem* Molecul Wasser stattfinden kann; dafs bei *ein*basischen Säuren dagegen *zwei* Molecule des organischen Salzes mit *einem* Molecul Wasser in Wirkung treten müssen; u. s. w.

Die Basicität einer Säure wird nun aufserdem ausgedrückt durch die Anzahl derjenigen Sauerstoffatome, die direct und vollständig an Kohlenstoff gebunden, nach der Ausdrucksweise der Typentheorie im Radical enthalten sind. Man hat also in der Anzahl der so gebundenen Sauerstoffatome, oder, wenn man will, in der Anzahl der Carbonylradicale, einen zweiten Mafsstab für den Grad der Oxydation. Man weifs ferner, dafs der durch zwei seiner Verwandtschaftseinheiten an Sauerstoff gebundene Kohlenstoff (Radical Carbonyl) sich bei vielen Reactionen von der organischen

Gruppe loslöst; dafs er bei Oxydationen z. B. als Kohlensäure austritt. Man kann daher mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit erwarten, dafs er auch bei electrolytischen Oxydationen als Kohlensäure abgeschieden wird, indem er den zur völligen Oxydation nöthigen Sauerstoff der organischen Gruppe selbst entzieht.

Man sieht aus diesen Betrachtungen, dafs aus der Basicität allein die folgenden Werthe abgeleitet werden können :

1) Die Anzahl der Molecule des organischen Salzes, die auf ein Molecul Wasser in Wirkung treten; 2) die Menge des am — Pol frei werdenden Wasserstoffs; 3) die Menge der durch die Zersetzung entstehenden Kohlensäure. Daraus läfst sich dann die wahrscheinliche Zusammensetzung des Hauptproductes herleiten.

Man könnte diese Betrachtungen durch die folgende allgemeine Formel ausdrücken, in welcher n die Basicität der Säure bezeichnet :

$$\Theta_{m+n}H_oM_n\Theta_{p+n} + \frac{n}{2}H_2\Theta = \Theta_mH_o\Theta_{p-n} + n\Theta\Theta_2 + \frac{n}{2}M_2\Theta + \frac{n}{2}H_2.$$

Diese Formel ist direct anwendbar, wenn die Säure zweibasisch (oder überhaupt paar-basisch) ist; alle Glieder müssen mit 2 multiplicirt werden, wenn die Säure einbasisch (oder überhaupt unpaar-basisch) ist. Man hat dann :

$$2\,\Theta_{m+n}H_oM_n\Theta_{p+n} + nH_2\Theta = 2\,\Theta_mH_o\Theta_{p-n} + 2n\Theta\Theta_2 + nM_2\Theta + nH_2.$$

Ich lege diesen Formeln nicht mehr Werth bei als sie verdienen, und ich will für den Augenblick nur darauf aufmerksam machen, dafs sie direct andeuten, dafs alle Säuren, deren Basicität eben so grofs ist als ihre Atomigkeit, bei Zersetzung durch den galvanischen Strom Kohlenwasserstoffe erzeugen müssen.

Man könnte die Producte der Zersetzung solcher organischen Säuren durch den Strom auch direct aus den rationellen Formeln ableiten, z. B. :

zweiatomig-zweibasische Säuren	einatomig-einbasische Säuren	
$\overset{\prime\prime}{C}_n H_{2n}$	$\overset{\prime}{C}_n H_{2n+1}$	$\overset{\prime}{C}_n H_{2n+1}$
$(CO)_2 . O_2$	$CO . O$	$CO . O$
M_2	M	M

Es ist einleuchtend, dafs diese Formeln nur dann die Zersetzung ausdrücken, wenn diese in voller Reinheit verläuft. Man sieht aber leicht ein, dafs die Reaction durch die mannigfachsten Umstände gestört, oder gewissermafsen getrübt werden kann. Es ist zunächst denkbar, dafs die Oxydation ganz aufhört, obgleich der Strom die Flüssigkeit durchstreicht. Es findet diefs dann statt, wenn die Lösung allzu verdünnt ist, und für zweibasische Säuren auch dann, wenn die Lösung am positiven Pol stark sauer geworden ist. Es ist weiter möglich, dafs die Oxydation auf halbem Weg einhält, oder mit anderen Worten, dafs der Rest des organischen Salzes sich nicht in die kleinst-möglichen Gruppen spaltet, sondern dafs Producte einer weniger weit gehenden Zerstörung gebildet werden, die der angewandten Substanz noch näher stehen. Es kann endlich vorkommen, dafs das nach den oben mitgetheilten Gleichungen entstehende Product sehr leicht zersetzbar oder oxydirbar ist; man kann dann die Bildung secundärer Zersetzungsproducte erwarten.

Was schliefslich den am — Pol in Freiheit gesetzten Wasserstoff angeht, so kann derselbe sich entweder als Gas entwickeln, oder er kann chemisch auf die angewandte Substanz einwirken; der letztere Fall wird dann eintreten, wenn die organische Säure die Eigenschaft besitzt sich additionell mit Wasserstoff vereinigen zu können, oder wenn sie, wie die meisten Nitrokörper oder einige andere Substanzen, durch nascirenden Wasserstoff reducirt werden kann.

Ich will nun die wichtigsten der Versuche, die ich bis jetzt ausgeführt habe, zusammenstellen.

Bernsteinsäure. — Nach den oben mitgetheilten Ansichten scheint für die Bernsteinsäure die folgende Zersetzung wahrscheinlich :

$$\underset{\text{Bernsteins. Natron}}{\text{Є}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{Ѳ}_4} + \text{H}_2\text{Ѳ} = \underset{\text{Aethylen.}}{\text{Є}_2\text{H}_4} + 2\,\text{ЄѲ}_2 + \text{Na}_2\text{Ѳ} + \text{H}_2$$

Man könnte sich die Zersetzung in folgender Weise erklären :

vor der Reaction . . . . $\text{Є}_2\overset{''}{\text{H}_4}\left\{\begin{matrix}\text{ЄѲ.Ѳ.Na}\\ \text{ЄѲ.Ѳ.Na}\end{matrix}\right. + \text{ѲH}_2$

nach der Reaction . . . (+ Pol) $\text{Є}_2\overset{''}{\text{H}_4} + 2\,\text{ЄѲ}_2 + \text{Na}_2\text{Ѳ} + \text{H}_2$ (— Pol).

Der Versuch hat meine Voraussicht bestätigt. Als ich eine concentrirte wässerige Lösung von bernsteinsaurem Natron in einem aus einer porösen Zelle gebildeten Apparat der Einwirkung des galvanischen Stromes aussetzte, erhielt ich am — Pol Wasserstoff, am + Pol ein Gemenge von Kohlensäure und Aethylen. Ich fand indefs, dafs die Menge des gebildeten Aethylens rasch abnimmt, so dafs bald ein Gemenge von Aethylen und Sauerstoff und zuletzt reiner Sauerstoff entweicht. Das Product brennt daher nur ganz zu Anfang der Operation mit leuchtender Flamme. Ich habe dann die poröse Zelle unterdrückt und die beiden Electroden in dasselbe Gefäfs eintauchen lassen. Die entweichenden Gase wurden zunächst durch Kalilauge gewaschen und durchströmten dann eine mit Brom gefüllte Röhre. Ich habe so, bei Anwendung von vier Bunsen'schen Elementen (von Deleuil in Paris), in drei Tagen Zeit über 30 Gramm reines Aethylenbromid darstellen können. Es kochte bei 129°,5, erstarrte beim Abkühlen krystallinisch und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Aethylenbromids.

Ich kann demnach die Angabe von Kolbe *), es ent-

---

*) Diese Annalen CXIII, 244.

stünde bei Electrolyse des bernsteinsauren Natrons Methyläther, nicht bestätigen *).

Fumarsäure. — Bei der Fumarsäure war gleichzeitig am + Pol Oxydation und am — Pol Reduction zu erwarten. Durch Oxydation mufste Acetylen, durch Reduction Bernsteinsäure erzeugt werden :

$$\underset{\text{Fumarsaures Natron}}{C_4H_2Na_2O_4} + H_2O = \underset{\text{Acetylen.}}{C_2H_2} + 2\,CO_2 + Na_2O + H_2$$

$$\underset{\text{Fumarsaures Natron}}{C_4H_2Na_2O_4} + H_2 = \underset{\text{bernsteinsaures Natron.}}{C_4H_4Na_2O_4}$$

Man könnte den Vorgang durch folgende Formeln darstellen :

$$\text{vorher} \quad C_2''H_2\left\{\begin{matrix}CO\,.\,O\,.\,Na\\CO\,.\,O\,.\,Na\end{matrix}\right. + OH_2 + C_2''H_2\left\{\begin{matrix}CO\,.\,O\,.\,Na\\CO\,.\,O\,.\,Na\end{matrix}\right.$$

$$\text{nachher} \quad (+)\ C_2''H_2 + 2\,CO_2 + Na_2O + C_2''H_4\left\{\begin{matrix}CO\,.\,O\,.\,Na\\CO\,.\,O\,.\,Na\end{matrix}\right. (-).$$

Auch hier hat der Versuch meine Erwartungen bestätigt. Ich habe mich anfangs eines Zersetzungsapparates mit poröser Zelle bedient, um die an den beiden Electroden entstehenden Gase getrennt auffangen zu können. Das am

*) Wenn Kolbe angiebt, das bei der Electrolyse des bernsteinsauren Natrons auftretende brennbare Gas habe sich durch die *eudiometrische Analyse* als reines Methyloxyd erwiesen, so ist hierbei zu bemerken, dafs die eudiometrische Analyse nicht entscheiden kann, ob ein Gas Methyloxyd oder Aethylen ist. Man sieht in der That leicht ein, dafs beide Gase sich bei der Verpuffungsanalyse genau in derselben Weise verhalten; beide verbrauchen gleich viel Sauerstoff und erzeugen gleich viel Kohlensäure.

Es ist vielleicht nicht ungeeignet, bei der Gelegenheit nochmals daran zu erinnern, dafs die eudiometrische Analyse eine ausgezeichnete quantitative Methode ist, dafs sie aber nur in den wenigsten Fällen dazu dienen kann, die Natur eines Gases festzustellen, und dafs sie vielmehr, als quantitative Methode, die Kenntnifs der Natur der Körper voraussetzt, deren Mengenverhältnifs man bestimmen will.

+ Pol entweichende Gas bestand, nach dem Waschen mit Kalilauge, zu Anfang der Operation aus fast reinem Acetylen. Für die Fumarsäure wird aber noch leichter wie für die Bernsteinsäure die Zersetzung unvollständig, sobald die Flüssigkeit am + Pol sauer zu werden beginnt. Dem Acetylen mengt sich dann Sauerstoff bei und zuletzt entweicht reiner Sauerstoff. Nur aus höchst concentrirten Lösungen von fumarsaurem Natron, und auch dann nur anfangs, erhält man annähernd reines Acetylen. Das Product wird etwas reiner, wenn man der Lösung einen Ueberschufs von Alkali zufügt. Ich habe es vorgezogen, auch hier die poröse Zelle zu unterdrücken und beide Electroden in dasselbe Gefäfs eintauchen zu lassen. Die Gase wurden erst durch Kalilauge gewaschen und dann in eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür oder von schwefligsaurem Kupferoxydul eingeleitet. Es entstand ein reichlicher Niederschlag von Acetylen-Kupfer. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung wurde Acetylen-Silber gefällt. Ich begnüge mich für den Augenblick mit diesen Angaben; die Kupferverbindung und die Silberverbindung des Acetylens haben so characteristische Eigenschaften, dafs durch ihre Bildung die Natur des aus der Fumarsäure entstehenden Gases als völlig nachgewiesen angesehen werden kann.

Die am — Pol gebildete Bernsteinsäure stimmt in Ansehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure überein.

0,4626 Grm. gaben 0,6886 Grm. Kohlensäure und 0,2138 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
$Є_4$	48	40,68	40,60
H_6	6	5,08	5,14
$Θ_4$	64	54,24	—
	118	100,00.	

Ich mufs übrigens bemerken, dafs die Umwandlung der Fumarsäure in Bernsteinsäure sehr langsam erfolgt und dafs während der ganzen Dauer des Versuchs beträchtliche Mengen von Wasserstoff entweichen.

Maleïnsäure. — Die Maleïnsäure verhält sich unter dem Einflufs des galvanischen Stromes genau wie die mit ihr isomere Fumarsäure. Aus dem durch Zersetzung der Maleïnsäure gebildeten Acetylen habe ich die rothe verpuffende Kupferverbindung und eine explodirbare Silberverbindung darstellen können. Ich will indefs nicht behaupten, dafs aus Fumarsäure und aus Maleïnsäure genau dasselbe Acetylen erhalten werde. Ich glaube im Gegentheil geringe Verschiedenheiten beobachtet zu haben, aber ich wage nicht mich bestimmt über diesen Gegenstand auszusprechen, da ich aus Mangel an Material die Versuche nicht wiederholen konnte. Ich beabsichtige, diesen Gegenstand wieder aufzunehmen, sobald mir gröfsere Mengen von Maleïnsäure zur Verfügung stehen.

Ich will noch beifügen, dafs aus der Maleïnsäure neben Bernsteinsäure eine sehr geringe Menge von Fumarsäure gebildet wird, selbst wenn die angewandte Maleïnsäure völlig rein war.

Brommaleïnsäure. — Es schien mir von Interesse, die Electrolyse der Monobrommaleïnsäure zu versuchen, die ich früher durch Zersetzung der Bibrombernsteinsäure dargestellt habe. Den oben mitgetheilten Betrachtungen nach hätte die Bildung von Bromacetylen erwartet werden können :

$$Є_4HBrNa_2Θ_4 + H_2Θ = Є_2HBr + 2\,ЄΘ_2 + Na_2Θ + H_2.$$

Leider standen mir nur sehr geringe Mengen dieses kostbaren Materials zur Verfügung; das Resultat scheint mir indefs hinlänglich beweisend.

Die an den beiden Electroden entstehenden Gase genau untersuchen zu können, habe ich mich einer porösen Zelle bedient.

Die geringe Menge der angewandten Substanz machte es unmöglich, die im Apparat enthaltene Luft vollständig durch die gebildeten Gase zu vertreiben. Das am + Pol entweichende Gas enthielt nur sehr wenig Kohlensäure; es bestand wesentlich aus Kohlenoxyd. Es brannte mit blauer Flamme und wurde von Kupferchlorür fast vollständig absorbirt.

Die Bildung des Kohlenoxyds kann, wie mir scheint, aus der leichten Oxydirbarkeit des Bromacetylens erklärt werden. Man kann annehmen, das Bromacetylen verbrauche im Moment seiner Entstehung den Sauerstoff, der zu Bildung von Kohlensäure hätte verwendet werden sollen.

Statt $C_2HBr + 2\,CO_2$ erhält man $HBr + 4\,CO$;

und die Zersetzung des brommaleïnsauren Natrons könnte durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_4HBrNa_2O_4 + H_2O = HBr + 4\,CO + Na_2O + H_2.$$

Ich beabsichtige, diese electrolytischen Versuche weiter fortzusetzen und ich habe schon einige Versuche mit Itaconsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Milchsäure und Aconitsäure angestellt. Die Resultate sind noch nicht so abgerundet, dafs ich sie jetzt schon mittheilen möchte: ich will indessen einstweilen Folgendes angeben. Aus der mit der Fumarsäure homologen Itaconsäure habe ich bis jetzt kein dem Acetylen ähnliches Gas (Allylen) erhalten können. Aus Weinsäure wird unter gewissen Bedingungen Essigsäure erhalten, wie diefs die Theorie andeutet, aber es entstehen gleichzeitig andere Producte, unter welchen sich eine Substanz befindet, die ich bis jetzt nicht isoliren konnte, und welche die Eigenschaft besitzt, aus Kupferoxydsalzen in alkalischer Lösung Kupferoxydul zu reduciren, genau wie diefs die Zuckerarten thun.

Zur Kenntnifs des s. g. Azobenzols und verwandter Verbindungen;

von *Peter Griefs.*

Vor ungefähr 30 Jahren erhielt Mitscherlich durch Destillation des Nitrobenzols mit alkoholischer Kalilauge einen in rothen Krystallen anschiefsenden Körper, für welchen er die Zusammensetzung Θ_6H_5N ermittelte und ihn demgemäfs Azobenzol nannte. Ein Nitrosubstitutionsproduct desselben, welches später von Gerhardt und Laurent mit Resultaten analysirt wurde, die der nicht theilbaren Formel $\Theta_{12}H_9(N\Theta_2)N_2$ entsprachen, veranlafste diese Chemiker, auch für das Azobenzol eine doppelt so hohe Formel : $\Theta_{12}H_{10}N_2$, anzunehmen. Die Richtigkeit dieser letzteren ist neuerdings von P. W. Hofmann durch die Bestimmung der Dampfdichte des Azobenzols bestätigt worden. Im Nachstehenden will ich noch ein anderes Derivat dieses Körpers erwähnen, dessen Existenz ebenfalls nur bei Annahme der neuen Formel erklärbar ist. Trockenes Azobenzol löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure. Wird eine solche Lösung einige Zeit auf 150° erhitzt und dann in eine nicht zu grofse Menge Wasser gegossen, so findet eine reichliche Ausscheidung gelber Krystallflimmer statt, die in mehr Wasser vollständig löslich sind und sich dadurch sofort von Azobenzol unterscheiden. Werden diese Krystalle von der Mutterlauge getrennt, zwischen Backsteinen getrocknet und einigemale aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man grofse orangegelbe Blätter von vollständiger Reinheit. Diese neue Verbindung ist eine Sulphosäure, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande der Formel $\Theta_{12}H_{10}N_2S\Theta_3$ entspricht. Mit Basen bildet dieselbe eine Reihe meist sehr schön krystallisirender Salze. Das Ammoniaksalz wird in gelben Blättern

erhalten, die Silberverbindung krystallisirt in Täfelchen. Die Zusammensetzung der letzteren ist $C_{12}H_9AgN_2, SO_3$. Wird diese Sulphosäure, welche man Azobenzolschwefelsäure nennen könnte, in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird sie in eine neue Säure übergeführt, die in weifsen Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich nach der Formel $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ zusammengesetzt ist, wonach sie als Hydrazobenzolschwefelsäure zu betrachten sein würde. Sie scheint sehr veränderlich zu sein. Genaueres über dieselbe, sowie auch über die zuerst erwähnte Säure werde ich später mittheilen.

In diesen Ann. Bd. CXXIX, S. 129 findet sich eine Abhandlung von Prof. A. Strecker „über eine neue Klasse organischer Stickstoffverbindungen," in der er eine von Ihm Azobenzoësäure genannte Säure beschreibt, deren Zusammensetzung und Moleculargröfse der Formel $C_7H_5NO_2$ entsprechen und zu keiner der bis jetzt bekannten Klassen von Stickstoffverbindungen gehören soll, „da sie weder den Stickstoff in der Form von NO_2, noch als Cyan, noch als Rest des Ammoniaks, Amid oder Imid, enthalten kann." Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, dafs diese Classification der Stickstoffverbindungen ungenügend ist, indem sie durchaus nicht die ganze Anzahl existirender stickstoffhaltiger Körper umfafst. Ein solcher Körper ist auch das Azobenzol. Vergleicht man übrigens die ursprünglich demselben gegebene Formel, C_6H_5N, mit der Zusammensetzung der Azobenzoësäure, $C_7H_5NO_2$, und erinnert man sich ferner, dafs beide Körper auf ganz ähnliche Weise durch Einwirkung des freiwerdenden Wasserstoffs auf Nitroverbindungen entstehen, die gegenseitig in der allernächsten verwandtschaftlichen Beziehung zu einander stehen, so erkennt man sofort, dafs auch

das Azobenzol und die Azobenzoësäure derselben Klasse von Stickstoffverbindungen zuzurechnen sind.

$$\underbrace{C_6H_5(N\Theta_2)}_{\text{Nitrobenzol}} + 4\,H = \underbrace{C_6H_5N}_{\text{Azobenzol}} + 2\,H_2\Theta\ ^{*)}$$

$$\underbrace{C_7H_5(N\Theta_2)\Theta_2}_{\text{Nitrobenzoësäure}} + 4\,H = \underbrace{C_7H_7N\Theta_2}_{\text{Azobenzoësäure.}} + 2\,H_2\Theta$$

Da nun, wie ich sogleich zeigen werde, diese beiden Stickstoffkörper auch in jeder anderen Hinsicht die gröfste Uebereinstimmung mit einander zeigen und für das Azobenzol die Moleculargröfse $C_{12}H_{10}N_2$ mit Sicherheit erwiesen ist, so mufs nothwendigerweise auch die Formel der Azobenzoësäure doppelt so grofs, als wie es von Strecker geschehen ist, nämlich $C_{14}H_{10}N_2\Theta_4$, angenommen werden.

Strecker hat gezeigt, dafs die Azobenzoësäure unter gewissen Bedingungen Wasserstoff aufnimmt und sich dabei in eine neue Säure verwandelt, die er Hydrazobenzoësäure nennt. Genau eben so verhält sich das Azobenzol. Auch dieses vermag sich geradezu mit Wasserstoff zu vereinigen, wobei ein Körper gebildet wird, der von A. W. Hofmann als Hydrazobenzol bezeichnet worden ist.

$$\underbrace{C_{14}H_{10}N_2\Theta_4}_{\substack{\text{Azobenzoësäure}\\ \text{(Neue Formel.)}}} + H_2 = \underbrace{C_{14}H_{12}N_2\Theta_4}_{\text{Hydrazobenzoësäure}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol}} + H_2 = \underbrace{C_{12}H_{12}N_2}_{\text{Hydrazobenzol.}}$$

Wird Hydrazobenzoësäure längere Zeit dem atmosphärischen Sauerstoff ausgesetzt, so findet eine Rückbildung von Azobenzoësäure statt. Dasselbe Verhalten zeigt das Hydrazobenzol, wenn es mit salpetriger Säure behandelt wird.

---

*) Diese Annalen XCVIII, 252.

$$\underbrace{C_{14}H_{12}N_2\Theta_4}_{\text{Hydrazobenzoësäure}} + \Theta = \underbrace{C_{14}H_{10}N_2\Theta_4}_{\text{Azobenzoësäure}} + H_2\Theta$$

$$\underbrace{C_{12}H_{12}N_2}_{\text{Hydrazobenzol}} + \Theta = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol.}} + H_2\Theta$$

Strecker, welchem diese Beziehungen des Azobenzols zur Azobenzoësäure entgangen zu sein scheinen, hat sich namentlich dadurch veranlafst gefühlt, für letztere der einfachen Formel $C_7H_5N\Theta_2$ den Vorzug zu geben, weil diese Säure, neben Amidobenzoësäure, bei Einwirkung von Salzsäure als Spaltungsproduct der Hydrazobenzoësäure auftritt. Er drückt dieses durch folgende Gleichung aus :

$$\underbrace{C_{14}H_{12}N_2\Theta_4}_{\text{Hydrazobenzoësäure}} = \underbrace{C_7H_7N\Theta_2}_{\text{Amidobenzoësäure}} + \underbrace{C_7H_5N\Theta_2}_{\text{Azobenzoësäure. (Alte Formel.)}}$$

Wie A. W. Hofmann gezeigt hat, erfährt das Hydrazobenzol beim gelinden Erhitzen eine ganz ähnliche Umsetzung in Anilin und Azobenzol :

$$\underbrace{2\,C_{12}H_{12}N_2}_{\text{Hydrazobenzol}} = \underbrace{2\,C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol.}}$$

Es ist hiernach klar, dafs auch die Spaltung der Hydrazobenzoësäure nicht wie Strecker angiebt, sondern nach einer der vorigen analogen Gleichung ausgedrückt werden mufs. Nämlich :

$$\underbrace{2\,C_{14}H_{12}N_2\Theta_4}_{\text{Hydrazobenzoësäure}} = \underbrace{2\,C_7H_7N\Theta_2}_{\text{Amidobenzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_{10}N_2\Theta_4}_{\text{Azobenzoësäure.}}$$

Eine Verbindung, welche zu dem Azobenzol in sehr naher Beziehung steht, ist unter dem Namen Azoxybenzol (Azoxybenzid) bekannt und zuerst von Zinin durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzol erhalten worden.

Ihre Zusammensetzung ist : $C_{12}H_{10}N_2O$, wonach sie also 1 Atom Sauerstoff mehr enthält wie das Azobenzol. Da zu vermuthen war, dafs auch der Azobenzoësäure eine solche correspondirende Verbindung entsprechen würde, so habe ich zu ihrer Gewinnung Nitrobenzoësäure denselben Bedingungen ausgesetzt, unter denen aus Nitrobenzol Azoxybenzol entsteht. Das Resultat entsprach ganz meinen Erwartungen. Die neue Säure, welche, wie ich vor Kurzem *) gezeigt habe, mit so grofser Leichtigkeit bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzoësäure entsteht, hat in der That die erwartete Zusammensetzung. Ihre Bildung läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$\underbrace{2\,C_7H_5(NO_2)O_2}_{\text{Nitrobenzoësäure}} + \underbrace{3\,C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_{14}H_{10}N_2O_5}_{\text{Neue Säure}} + \underbrace{3\,C_2H_4O}_{\text{Aldehyd.}} + 3\,H_2O$$

Diese neue Säure, für welche ich vorläufig den Namen Azoxybenzoësäure gebrauchen will, ist zweibasisch. Die Zusammensetzung ihrer neutralen Salze entspricht der allgemeinen Formel : $C_{14}H_8M_2N_2O_5$.

Vergegenwärtigt man sich noch einmal die Zusammensetzung der im Vorigen aufgezählten Stickstoffverbindungen, so ergiebt sich, dafs sich dieselben in zwei Reihen ordnen lassen, deren correspondirende Glieder um den Werth $2\,CO_2$ von einander verschieden sind :

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol}} \qquad \underbrace{C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_2O_4}_{\text{Azobenzoësäure}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}_{\text{Azoxybenzol}} \qquad \underbrace{C_{12}H_{10}N_2O \cdot C_2O_4}_{\text{Azoxybenzoësäure}}$$

---

*) Zeitschrift für Chem. u. Pharm., siebenter Jahrgang, S. 193.

$C_{12}H_{12}N_2$	$C_{12}H_{12}N_2 . C_2O_4$
Hydrazobenzol	Hydrazobenzoësäure
$C_{12}H_{10}N_2SO_3$	$C_{12}H_{10}N_2 . SO_3 . C_2O_4$
Azobenzolschwefelsäure	Unbekannt.

Es findet hier also ein ähnliches Verhältnifs statt, wie zwischen Benzol und Benzoësäure, und da letztere bei der Destillation mit Baryt sich in Kohlensäure und Benzol spalten läfst, so ist zu vermuthen, dafs unter ähnlichen Bedingungen auch die Azobenzoësäure in Kohlensäure und Benzol zerfallen werde. Sobald mir Azobenzoësäure zu Gebote steht, soll diese Frage durch den Versuch entschieden werden.

Ueber die Constitution dieser eigenthümlichen Stickstoffverbindungen, deren erster Repräsentant, wie aus dem Obigen hervorgeht, nicht die Azobenzoësäure, wie Strecker angiebt, sondern das vor 30 Jahren entdeckte Azobenzol ist, bin ich nicht im Stande, irgend welche bestimmte Ansicht auszusprechen; doch scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, dafs dieselben zu den von mir beschriebenen Diazoverbindungen in keiner näheren verwandtschaftlichen Beziehung stehen. Allerdings liefse sich auch das Azobenzol, wenn man nur seine Zusammensetzung in Betracht zieht, in demselben Sinne, wie die von mir dargestellte Verbindung $C_6H_4(N_2)''$ als Diazobenzol *) erscheint, als das Diazosubstitutionsproduct eines unbekannten Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{12}$

*) Ich habe ursprünglich diesem Körper eine doppelt so hohe Formel : $C_{12}H_8N_4$ beigelegt (diese Annalen I. Supplementbd., 100 ff.); die Bildung seiner Salpetersäureverbindung (Zeitschrift für Chemie u. Pharm., vierter Jahrg., S. 449) bei directer Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin, als auch das Auftreten des Bromwasserstoffdiazobenzols, bei Spaltung des Diazo-Amidobenzols durch Brom (diese Annalen CXXI, 264), beweisen jedoch, dafs die einfache Formel $C_6H_4N_2$ die unbedingt richtige ist.

auffassen. Die oberflächlichste Vergleichung der chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Körper zeigt jedoch sofort die Unhaltbarkeit einer solchen Vorstellungsweise. Das Diazobenzol verhält sich ganz wie eine organische Base, indem es sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt. Alle diese Derivate sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie ihren Stickstoff im freien Zustande abgeben und durch die Eigenschaft, schon beim gelinden Erhitzen mit grofser Heftigkeit zu explodiren. Das Azobenzol *) dagegen ist ein völlig indifferenter Körper von grofser Beständigkeit; er ist ohne Zersetzung zu erleiden destillirbar und auf keine Weise kann sein Stickstoffgehalt im freien Zustande abgeschieden werden. Ganz dieselben Unterschiede ergeben sich, wenn man die Azobenzoësäure mit den Diazobenzoësäureverbindungen vergleicht, deren wesentliche Eigenschaften ich früher in diesen Annalen **) mitgetheilt habe. Strecker betrachtet die Azobenzoësäure als Benzoësäure, worin 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff vertreten ist. Dafs wenigstens diese Ansicht nicht richtig sein kann, ist aus dem Vorhergehenden, nach welchem diesem Körper die Formel $Є_{14}H_{10}N_2Θ_4$ zukommt, von selbst verständlich. Was die von mir dargestellten Diazoverbindungen anbelangt, so sagt Strecker am Schlusse seiner citirten Abhandlung: „dafs in ihnen dagegen 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 3 Atomen Wasserstoff getreten sei, wie die Vergleichung

*) Es würde sehr wünschenswerth sein, für das Azobenzol und die analogen Körper eine neue Nomenclatur zu besitzen, da die alten Namen derselben nicht allein leicht zu Verwechselungen mit den Diazoverbindungen führen können, sondern auch weil sie sich im vollkommenen Widerspruch mit der Zusammensetzung dieser Körper befinden.

**) Bd. CXX, S. 125.

der ursprünglichen und der abgeleiteten Verbindungen einfach zeigt.“ Z. B. :

$C_6H_5(NO_2)_2NO$	$C_6H_2(NO_2)_2N_2O$
Pikraminsäure	Azopikraminsäure (Diazodinitrophenylsäure).

Dafs eine solche Stickstoffsubstitution hier wirklich eingetreten, ist auch von mir nie bezweifelt worden. Es ist ganz einfach eine Thatsache, welche in den Bildungsgleichungen, die ich für die Diazoverbindungen aufstellte, stets ihren Ausdruck gefunden hat und mit deren Verkennung sofort die Existenz aller dieser Körper in Frage gestellt sein würde. Wenn übrigens Strecker weiter sagt : „durch eine eigenthümliche Combination gelangt zwar Griefs zu dem auffallenden Schlufs, dafs die von ihm dargestellten Azoverbindungen Substitutionsproducte seien, worin 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff getreten sei“, so mufs ich gestehen, dafs ich den Sinn dieses Satzes nicht hinreichend zu würdigen vermag; so viel ist jedoch sicher, dafs er keineswegs die Ansicht ausdrückt, welcher ich bezüglich der Constitution der Diazoverbindungen den Vorzug gab. Zieht man nur das Wesentliche in Betracht, so läfst sich Alles, was ich je in dieser Beziehung geäufsert habe *), in folgender Weise zusammenfassen : „die Diazoverbindungen, verglichen mit gewissen ihnen voraus gehender Körper, aus denen sie durch eine Reihefolge von Substitutionsprocessen entstanden, lassen sich als Substitutionsproducte der letzteren betrachten, in denen zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff vertreten sind **).“ Dafs diese Ansicht jedoch weder „auf-

*) Diese Annalen CXIII, 216 und CXVII, 17.

**) „Richtig ausgedrückt“, sagt Erlenmeyer (Zeitschrift f. Chemie u. Pharm., sechster Jahrg., S. 600), „müfste es heifsen, an die Stelle von zwei Atomen oder Aequivalenten Wasserstoff sind zwei Atome Stickstoff mit zwei Atomen Kohlenstoff in Verbindung

fallend“, noch „eigenthümlich,“, sondern im Gegentheil das Resultat einer ganz natürlichen Schlufsfolgerung ist, beweist ganz einfach die Thatsache, dafs sich diese beiden Stickstoffatome wieder durch 2 Atome Wasserstoff ersetzen lassen, wodurch die ursprünglichen Verbindungen regenerirt werden, z. B.

$C_6H_4(NO_2)_2O$	$C_6H_3(NO_2)_3O$	$C_6H_2(NO_2)_2(H_3N)''O$	$C_6H_2(NO_2)_2(N_2)''O$
Dinitrophenylsäure	Trinitrophenylsäure	Amidinitrophenylsäure	Diazodinitrophenylsäure.

$$C_6H_2(NO)_2(N_2)''O + C_2H_6O = C_6H_4(NO)_2O + C_2H_4O + N_2$$ *)

Diazodinitrophenylsäure, Alkohol, Dinitrophenylsäure, Aldehyd.

C_6H_6	$C_6H_5(NO_2)$	$C_6H_4(H_3N)''$	$C_6H_4(N_2)''$
Benzol	Nitrobenzol	Amidobenzol (Anilin)	Diazobenzol.

$$C_6H_4N_2 + C_2H_6O = C_6H_6 + C_2H_4O + N_2$$

Diazobenzol, Alkohol, Benzol, Aldehyd.

Auch durch HCl, HBr u. s. w. können die beiden Stickstoffatome der Diazoverbindungen ersetzt werden.

$$C_7H_4N_2O_2 + HCl = C_7H_5ClO_2 + N_2$$

Diazobenzoësäure, Chlorbenzoësäure.

Wie sich von selbst versteht, ist die hier ausgesprochene Ansicht über die Form, in welcher die Diazoverbindungen den Stickstoff enthalten, durchaus nicht mit der That-

---

getreten“. Ob wirklich diese Ausdrucksweise die allein wahre ist, mufs ich dahin gestellt sein lassen, da ich mit den Theorieen, die Erlenmeyer zu diesem Ausspruche berechtigen, nicht hinreichend vertraut bin.

*) Ueber diese Rückbildung der Dinitrophenylsäure habe ich früher ausführliche Mittheilungen gemacht. Die entsprechende Umsetzung des Diazobenzols werde ich bei einer anderen Gelegenheit genauer beschreiben. So eben erhalte ich eine Abhandlung von meinem Freunde R. Schmitt, in welcher er die ganz gleiche Bildung der Salicylsäure aus Diazosalicylsäure erwähnt.

sache im Widerspruch, dafs dieselbe aus den betreffenden Amidoverbindungen durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff entstehen. Dieses zeigt sich auch, wenn man die Bildungsweise des Stickstoffs aus Ammoniak und salpetriger Säure :

$$\underbrace{(H_3N)''}_{\text{Ammoniak}} + NHO_2 = \underbrace{(N_2)''}_{\substack{\text{(Azoammoniak)}\\ \text{Stickstoff}}} + 2\,H_2O$$

mit der Reaction vergleicht, welche die Bildung des Diazobenzols aus Anilin bedingt.

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_4(H_3N)''} + NHO_2 = \underset{\substack{\text{Azoanilin}\\ \text{(Diazobenzol).}}}{C_6H_4(N_2)''} + 2\,H_2O \text{ *)}$$

„Wie die Betrachtung der ursprünglichen und der substituirten Verbindungen einfach zeigt", hat in beiden Fällen eine Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff stattgefunden. Der Unterschied besteht nur darin, dafs nach der ersten Gleichung der Stickstoff im freien Zustande auftritt, während er nach der zweiten mit der organischen Gruppe in Verbindung bleibt. In jedem Falle aber ist N_2 2 Atomen Wasserstoff äquivalent.

---

*) Schreibt man diese Gleichung in folgender Weise :

$$C_6H_4(H_3\overset{'''}{N})''' + NHO_2 = C_6H_4(\overset{'''}{N}\overset{'''}{N}) + 2\,H_2O,$$

so erscheint es richtiger, anstatt zweier einatomiger Stickstoffatome $(N'N')''$, wie ich es früher gethan habe, in den Diazoverbindungen ein Doppelatom Stickstoff $(N'''N''')''$ anzunehmen, wie dieses auch schon von einigen anderen Chemikern geschehen ist. Vgl. Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie, sechster Jahrgang, S. 681.

Als Anhang zu diesen Mittheilungen sei es mir gestattet, noch einer zuerst von Fittig und später auch von Erlenmeyer ausgesprochenen Ansicht : über die Constitution einiger von mir beschriebener Diazo-Amidoverbindungen, hier in aller Kürze zu gedenken. Fittig *) hält es nämlich für wahrscheinlich, dafs das Diazo-Amidobenzol :

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_6H_4(H_2N) \end{matrix}\right\} = C_{12}H_{11}N_3,$$

nichts anderes als amidirtes Azobenzol sei, und glaubt defshalb, seine Bildung durch Einwirkung von Wasserstoff auf Nitrazobenzol von Gerhardt und Laurent erwarten zu dürfen :

$$C_{12}H_9(NO_2)N_2 + 6H = C_{12}H_{11}N_3 + 2H_2O.$$

Genau in derselben Weise hat kürzlich Erlenmeyer **) die Diazoamidobenzoësäure als die Amidoverbindung der Strecker'schen Azobenzoësäure erklärt. Da der einzige Grund, welcher vorerst zur Berechtigung einer solchen Annahme aufgeführt werden kann, nur die gleiche empirische Zusammensetzung der bis jetzt noch hypothetischen Körper : Amidazobenzol und Amidazobenzoësäure, mit den erwähnten Diazo-Doppelverbindungen ist, so sollte natürlich eine ernstliche Würdigung derselben vorläufig kaum zulässig erscheinen. Dessen ungeachtet jedoch glaube ich mir schon jetzt die Bemerkung erlauben zu dürfen, dafs diese Chemiker nie zu dieser Ansicht gekommen sein würden, hätten sie bei ihren Schlufsfolgerungen nur einen Augenblick die eigenthümlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften meiner Diazo-Amidokörper in Betracht gezogen. Schon die explosive Natur derselben zeigt die Unhaltbarkeit ihrer Vorstellungsweise. Das Nitrazobenzol

*) Diese Annalen CXXIV, 284.

**) Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie, sechster Jahrgang, S. 680.

ist ein sehr beständiger Körper, der beim Erhitzen kaum eine Verpuffung zeigt; ähnlich wahrscheinlich wird sich in dieser Beziehung die noch darzustellende Nitrazobenzoësäure verhalten. Ist irgend im Gebiete der organischen Chemie ein Beispiel vorhanden, wo bei Reduction solcher Nitroverbindungen amidirte Körper mit explosiven Eigenschaften entstehen, wie sie den Diazo-Amidoverbindungen zukommen ?

Ueber das Atomgewicht des Thoriums und die Formel der Thorerde;

von *M. Delafontaine* *).

Als Berzelius 1829 das Thorium untersuchte, legte er diesem Körper das Atomgewicht 745 bei, als das Mittel der Resultate von drei Analysen der schwefelsauren Thorerde und des schwefelsauren Thorerde-Kali's, welche ihm ergeben hatten :

751,3; 741,73; 749,66; 736,86 **).

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen nur wenig unter einander überein, und seitdem hat kein Chemiker, mindestens so viel ich weifs, sie in genauerer Weise festzustellen gesucht; es erschien mir somit von Interesse, neue Untersuchungen über diesen Gegenstand auszuführen, und die

*) Aus d. Archives des sciences physiques et naturelles XVIII, 343 mitgetheilt.

**) Annales de chimie et de physique [2] XLIII, 20. Berechnet man die Ergebnisse der Versuche von Berzelius mit den jetzt für Schwefel, Baryum und Kalium angenommenen Atomgewichten, so erniedrigt sich das Mittel zu 741,3.

Resultate derselben theile ich in der vorliegenden Abhandlung mit.

Die Thorerde, mit welcher ich arbeitete, ist aus zwei Mineralien dargestellt: einerseits aus Orangit von Aröe, welchen ich von Hrn. Saemann in Paris erhalten habe, und andererseits aus Thorit, welcher dem von Berzelius untersuchten ganz ähnlich war; dieser Thorit war zu Lövön 1841 durch Esmark in Gesellschaft von Plantamour gesammelt worden und der Letztere hat mir ihn mitgetheilt, um mir die Vergleichung des in ihm enthaltenen Oxyds mit demjenigen, welches die Base des Orangits ausmacht, zu erleichtern.

Wie Damour und Berlin konnte auch ich die Identität der Thorerde mit Bergemann's Donaroxyd constatiren; die Atomgewichte wie auch alle Eigenschaften dieser beiden Substanzen sind ganz dieselben.

Das von mir befolgte Verfahren für die Darstellung der Thorerde ist von den in den Lehrbüchern der Chemie angegebenen verschieden; ich habe ihm den Vorzug gegeben wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich nach ihm ein sehr reines Product erhalten läfst. Diefs Verfahren ist das von Marignac für die Behandlung des Cerits vorgeschlagene*); ich war mit demselben bereits durch, noch nicht veröffentlichte, Untersuchungen über das Lanthan vertraut. Ich verfuhr in folgender Weise:

Das in einem Abich'schen Mörser in feines Pulver verwandelte Mineral wurde mit Wasser befeuchtet und mit einer hinreichenden Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt, um einen halbflüssigen Teig zu bilden. Es trat von selbst eine zur Verdampfung eines grofsen Theils der überschüssigen Schwefelsäure hinreichende Temperaturerhöhung

*) Annales de chimie et de physique [3] XXVII, 209 (vgl. diese Annalen LXVIII, 212; *d. R.*).

ein. Die rückständige trockene Masse wurde, so lange noch saure Dämpfe entwichen, auf etwa 400 bis 500° erhitzt; als sie nach dem Erkalten in kleinen Portionen in kalt gehaltenes und fortwährend umgerührtes Wasser eingetragen wurde, gab sie an dieses alle löslichen Salze ab. Die Lösung gab nach dem Filtriren, Concentriren und Erhitzen auf 100° im Wasserbad eine Ausscheidung von, in heifsem Wasser wenig löslicher schwefelsaurer Thorerde; nach wiederholtem Auflösen in der Kälte und Krystallisirenlassen in der Wärme wurde dieser Niederschlag als rein betrachtet, wenn er bei dem Glühen eine vollkommen weifse Erde zurückliefs. Die Mutterlaugen von allen diesen Krystallisationen schieden bei der Behandlung mit schwefelsaurem Kali die noch in ihnen enthaltene kleine Menge von Thorerde in der Form von Doppelsalz aus.

Die in der eben angegebenen Weise erhaltene schwefelsaure Thorerde ist schwer, weifs, käsig; sie besteht aus einer Menge äufserst kleiner, verfilzter und ihr ein emailartiges Ansehen gebender Nadeln; ich habe sie niemals die Form von Krystallkörnern annehmen sehen, wie diefs die schwefelsauren Salze des Ceroxyduls und des Lanthans unter denselben Umständen thun. Wenn man die schwefelsaure Thorerde mit einer sehr kleinen, zu ihrer vollständigen Auflösung unzureichenden Menge Wasser in einer Schale stehen läfst, so wandelt sie sich innerhalb eines oder zweier Tage zu klaren farblosen Krystallen um, welche bis zu 3^{mm} lang werden und die Form abgeplatteter 6- oder 8flächiger, an den Enden zugespitzter Prismen besitzen. Marignac hat mit der mir stets bewiesenen wohlwollenden Gefälligkeit die krystallographische Untersuchung dieser Verbindung ausgeführt und mir darüber folgende Mittheilung gemacht:

„Die schwefelsaure Thorerde krystallisirt im schief-rhombischen System. Die Krystalle sind gebildet durch ein Prisma

M, dessen stumpfere Kanten durch die Flächen *A* und dessen schärfere Kanten durch die seitlichen Flächen *E* abgestumpft sind. Sie sind nach den Enden zu begrenzt durch die schiefe Endfläche *P* und durch eine Reihe von Flächen *e*, $e^{1/6}$, $e^{1/9}$, welche zwischen der Endfläche *P* und den seitlichen Flächen *E* liegen. Sie sind oft parallel mit den Flächen *A* zwillingsartig verwachsen. Die Krystalle sind klar und glänzend, aber die Flächen an den Enden sind gestreift, so dafs die meisten Winkel nur annäherungsweise gemessen werden können."

	Berechnet	Beobachtet (Marignac)	Beobachtet (Nordenskiöld †)
M : *M*	119° 0'	*119° 0'	
A : *M*	149 30	149 30	149° 33'
E : *M*	120 30	120 30	120 35
P : *A*	98 20	* 98 20	
P : *M*	97 6		
e : *e*	111 44	*111 44	
P : *e*	124 8	124 10	
P : $e^{1/6}$	96 27	96 30	
P : $e^{1/9}$	94 51	94 30	
A : *e*	96 54	97 5	96 51
M : *e*	112 51	113 10	
M : $e^{1/6}$	100 27	101 0	

Berzelius nahm für das aus der siedenden Lösung erhaltene Salz die Formel ThO, SO_3 + 2 aq. an und für das in der Kälte krystallisirte die Formel ThO, SO_3 + 5 aq., mit folgenden procentischen Zusammensetzungen :

ThO	53,704	ThO	44,193
SO_3	31,928	SO_3	26,275
2 aq.	14,368	5 aq.	29,532
	100,000 ;		100,000.

†) Die in dieser letzten Columne gegebenen Winkel sind einer Abhandlung entnommen, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Wie sich sogleich zeigen wird, stimmen meine Analysen nicht mit diesen Zahlen überein, und ich schlage vor, diese Formeln abzuändern.

Ich gehe jetzt über zu der Bestimmung des Atomgewichtes. Hierfür diente mir das niedergeschlagene und bei 100° getrocknete schwefelsaure Salz; dieses Product war durch oftmaliges Umkrystallisiren in der Hitze gereinigt worden, bis dafs der gelöst bleibende Theil genau dieselbe Zusammensetzung wie der ausgeschiedene ergab. Ich habe mich davon überzeugt, dafs die Säure aus diesem Salz einfach durch Glühen desselben über einer grofsen Lampe mit doppeltem Luftzug ausgetrieben werden kann. Aufserdem zieht dieses Salz die Feuchtigkeit aus der Luft nicht an; man kann es in der That im offenen Tiegel an freier Luft stehen lassen, ohne dafs es, selbst nach drei Wochen, eine Gewichtszunahme zeigt. Das in der Kälte krystallisirte schwefelsaure Salz wird durch die Hitze eben so leicht zersetzt, aber es hat eine grofse Neigung zu verwittern. Die bei dem Glühen des ersteren Salzes rückständig bleibende Thorerde ist eine weifse, leichte, der Magnesia ähnliche Erde; die andere, viel dichtere, bildet ein zusammenhängendes, rauhes und schweres Pulver.

Bei meinen Versuchen habe ich das zu analysirende Salz mit grofser Sorgfalt bei etwa 400 bis 450° getrocknet, und mich davon überzeugt, dafs es nachher noch vollständig in kaltem Wasser sich auflöste. Die dabei entweichende Menge Wasser betrug 15,80; 15,66; 15,59 pC.; der wasserfreie Rückstand hinterliefs, zum lebhaften Rothglühen erhitzt bis das Gewicht constant blieb, Thorerde, deren Menge zur Berechnung des Atomgewichtes diente.

I.	0,869	gaben 0,541	Thorerde.	Atomgewicht :	824,7
II.	1,167	„ 0,726	„	„	823,1
III.	1,116	„ 0,694	„	„	822,3
				Im Mittel	823,3.

Die Abweichung dieser Mittelzahl von der durch Berzelius gefundenen Zahl 841,3 veranlafste mich, meine Resultate durch andere Versuche zu controliren. Ich habe noch 11 Bestimmungen der Thorerde gemacht, unter diesen 4 durch Fällung (diese sind in der folgenden Zusammenstellung mit *F* bezeichnet; die, bei welchen die Thorerde als Glührückstand bestimmt wurde, mit *G*), und 3 Bestimmungen der Schwefelsäure. Bei den Versuchen auf nassem Wege wurde das Salz in Wasser gelöst und die Base mittelst oxalsauren Ammoniaks gefällt; die so erhaltene oxalsaure Thorerde wurde dann zu vollständiger Zersetzung geglüht. Der Säuregehalt wurde nicht durch Fällung der schwefelsauren Thorerde mittelst Chlorbaryum bestimmt; dieses Verfahren ist mit einer Fehlerquelle behaftet, auf welche Marignac früher bei seinen Untersuchungen über das Didym aufmerksam gemacht hat und die darin besteht, dafs der schwefelsaure Baryt bei seiner Ausscheidung eine kleine Menge des Salzes, in welchem er entsteht, mit sich niederreifst und mit grofser Kraft zurückhält; es geht hieraus natürlich eine entsprechende Vergröfserung des Schwefelsäuregehaltes hervor. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, schien es mir den Vorzug zu verdienen, erst die Thorerde in der Form von oxalsaurem Salz abzuscheiden und dann die filtrirte Flüssigkeit mittelst Chlorbaryum, das mit Salzsäure angesäuert war, zu fällen.

Die folgende Zusammenstellung enthält alle meine Analysen, mit Einschlufs der drei, für welche die Einzelnheiten bereits angegeben wurden.

	Bei 100° getrocknetes Salz		Thorerde	pC.	
I.	1,031		0,541	52,47	(G)
II.	1,382		0,726	52,49	
III.	1,322		0,694	52,53	
IV.	0,364	(aus Thorit)	0,1897	52,13	
V.	0,364	(„ Orangit)	0,1898	52,13	
VI.	0,185		0,097	52,43	
VII.	0,289		0,162	52,60	
VIII.	0,208		0,109	52,40	
IX.	0,236		0,125	52,96	
X.	1,524		0,805	52,82	
XI.	0,455		0,239	52,52	(F)
XII.	0,547		0,289	52,83	
XIII.	0,734		0,387	52,72	
XIV.	0,516		0,269	52,13	
			Im Mittel	52,51.	

Bestimmungen der Schwefelsäure:

		Thorerde	pC.
I.	1,2425	0,400	32,19
II.	1,138	0,366	32,16
III.	0,734	0,2306	31,41
		Im Mittel	31,92.

Berechnet man das Atomgewicht mit Hülfe der beiden vorhergehenden Mittelzahlen, so findet man es = 822,5, welches Resultat, wie man sieht, mit dem oben abgeleiteten gut übereinstimmt. Zieht man dieselben beiden Mittelzahlen von 100 ab, so bleibt als Rest 15,57 für Wasser, welche Zahl mit den directen Versuchsresultaten zusammenfällt.

Ich habe auch gesucht, die Zusammensetzung des an Wasser reicheren schwefelsauren Salzes der Thorerde festzustellen.

I. 0,885 gaben, eine Stunde lang der stärksten Hitze eines Reverberirofens ausgesetzt, 0,399 Thorerde als Rückstand, entsprechend 45,08 pC.

II. 0,363 verloren bei 450° 0,098 oder 27 pC. Wasser und hinterließen 0,163 oder 44,90 pC. Thorerde.

III. 0,952 verloren bei 100° 0,162 oder 17,01 pC. Wasser, und bei 450° 0,250 oder 26,26 pC. Wasser, und gaben 0,429 oder 45,06 pC. Thorerde.

IV. 1,097 gaben ebenso 0,183 oder 16,95 und 0,294 oder 26,80 pC. Wasser und 0,496 oder 45,21 pC. Thorerde.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Thorerde	45,08	44,90	45,06	45,21	45,06
Wasser	—	27	26,26	26,80	26,68.

Es geht aus den in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen hervor, dafs das Verhältnifs zwischen den Sauerstoffgehalten der Base und des Wassers in den beiden schwefelsauren Salzen für das erste = 6,36 : 13,85 oder 1 : $2^1/_4$ und für das zweite = 5,45 : 23,71 oder 1 : $4^1/_2$ ist. Diefs führt, wenn man die Thorerde als eine Base RO betrachtet, zu den wenig wahrscheinlichen Formeln 4 (ThO, SO_3) + 9 aq. und 2 (ThO, SO_3) + 9 aq. Es ist niemals dargethan worden, dafs die Thorerde wirklich eine solche Base ist; Berzelius betrachtete diefs als wahrscheinlich, weil in dem schwefelsauren Thorerde-Kali die Schwefelsäure sich nach gleichen Theilen unter die beiden Basen theilt, aber diefs wäre auch noch der Fall, wenn man diesem Doppelsalz die Formel $ThO_2, 2SO_3 + 2(K_2O, SO_3)$ an der Stelle von $ThO, SO_3 + K_2O, SO_3$ beilegte.

Vor einigen Jahren haben Nordenskiöld und Chydenius angekündigt, dafs die auf trockenem Wege krystallisirte Thorerde die Form und die Neigungswinkel der Zinnsäure und der Titansäure zeigt*). Diese Thatsache scheint zu beweisen, dafs die Thorerde, ebenso wie die Zirkonerde, mit welcher sie so viel Aehnlichkeit zeigt, aus 1 Atom Metall und 2 Atom Sauerstoff zusammengesetzt ist. Meine Analysen der schwefelsauren Salze der Thorerde werden, wenn man diese Annahme macht, durch viel ein-

---

*) Pogg. Ann. CX, 642.

fachere Formeln ausgedrückt; diese werden nämlich, wenn man das Atomgewicht der Thorerde (ThO_2) = 1646,6 setzt :

$$2(ThO_2, 2\,SO_3) + 9\,aq. \quad und \quad ThO_2, 2\,SO_3 + 9\,aq.$$

Allerdings ist der Wassergehalt des ersteren Salzes immer noch durch eine Bruchzahl ausgedrückt; aber diefs ist nicht eine vereinzelt dastehende Thatsache, denn die schwefelsauren Salze des Urans, des Cadmiums, des Yttriums und des Didyms krystallisiren, das eine mit $^7/_2$ und die anderen mit $^8/_3$ aq.

Alles zusammengenommen scheint mir das Zeichen ThO_2 für die Thorerde den Vorzug zu verdienen, sofern es besser für die zahlreichen Analogieen dieser Base mit der Zirkonerde Rechenschaft giebt, den Isomorphismus derselben mit dem Zirkon, dem Rutil und dem Zinnstein erklärt und in einfacherer Weise die beiden bestbekannten Verbindungen derselben zu formuliren gestattet. In diesem Falle wäre das Atomgewicht nach meinen Bestimmungen = 1646,6 (wenn O = 100) oder = 263,5 (für H = 1 oder O = 16), und das des Thoriums wäre = 1446,6 oder = 231,5. Die Zusammensetzung des normalen schwefelsauren Salzes würde, soweit man diefs nur erwarten kann, mit den Versuchsresultaten übereinstimmen :

	berechnet		gefunden
ThO_2	1646,6	52,22	52,51
$2\,SO_3$	1000	31,73	31,92
$4^1/_2\,H_2O$	506,3	16,05	15,68
	3152,9	100,00	100,11

	berechnet		gefunden
ThO_2	1646,6	45,00	45,06
$2\,SO_3$	1000	27,33	
$9\,H_2O$	1012,6	27,67	26,68 *)
	3659,2	100,00.	

*) Diese Mittelzahl differirt nahezu um 1 pC. von der berechneten Zahl. Da ich nicht die Absicht hatte, die Analysen des mit

Ich habe zum Schlusse noch Herrn Plantamour für die Unterstützung, die er mir durch Ueberlassung seines Laboratoriums und durch stets ertheilten Rath zu Theil werden liefs, meinen Dank auszusprechen.

Das Vorhergehende war bereits zum Druck abgegeben, als ich auszugsweise die Untersuchungen über die Thorerde und ihre Verbindungen von J. J. Chydenius *) kennen lernte. Bezüglich der Punkte, welche wir beide bearbeiteten, findet leider nur für einen einzigen Uebereinstimmung zwischen unseren Resultaten statt, nämlich für die Formel des in der Kälte krystallisirten schwefelsauren Salzes. Ich lasse hier die Bemerkungen folgen, zu welchen mich Chydenius' Abhandlung veranlafst; sie betreffen nur die Punkte, für welche wir verschiedene Resultate erhielten.

1) Nach Chydenius enthält die schwefelsaure Thorerde $1^1/_2$ Atom Wasser (manchmal selbst nur 1 Atom) und verliert sie dasselbe vollständig bei etwa 235°. Ich habe, bei etwa zwanzig Darstellungen, niemals zwei Producte von verschiedenem Wassergehalt sich bilden gesehen. Das schwefelsaure Salz hatte immer die oben für es angegebene Zusammensetzung. Die Temperatur, bei welcher das Wasser vollständig weggeht, liegt nach meinen Versuchen beträchtlich oberhalb des Schmelzpunktes des Zinns. In der That enthielt eine gewisse Menge dieses Salzes nach 6 stündigem

---

9 aq. krystallisirten Salzes zur Bestimmung des Atomgewichtes dienen zu lassen, so suchte ich nur den Gehalt an der Base genau zu bestimmen, ohne eben so viel Sorgfalt auf die Ermittelung des Wassergehaltes zu verwenden; ich will indessen doch bemerken, dafs nach meinem Tagebuch der am Besten ausgeführte Versuch gerade der ist, welcher 27 pC. Wasser ergab.

*) Pogg. Ann. CXIX, 43.

Erhitzen auf 185° im Oelbad und dann nach 40 minutigem Erhitzen auf 265° noch mehr als 6 pC. Wasser (58,44 pC. Thorerde und 35,05 pC. Schwefelsäure wurden darin direct bestimmt). Diese Menge entspricht genau ³/₄ Atom Wasser, welche zusammen mit den von Chydenius gefundenen 1¹/₂ allerdings 2¹/₄ Atom Wasser ausmachen.

Das mit 9 aq. krystallisirte schwefelsaure Salz verliert nach Chydenius 21 pC. bei 100°. Die Bestimmungen von Berzelius (17,8) kommen den meinigen (17) näher, welche etwa um 1 pC. zu niedrig sind.

2) Fünf Versuchsreihen, mit 861 als Maximum und 814 als Minimum, lassen Chydenius im Mittel 840,5 als das Aequivalentgewicht der Thorerde annehmen. Die Salze, welche dazu dienten, diese Zahlen erhalten zu lassen, waren das essigsaure, das ameisensaure, das oxalsaure und das schwefelsaure Salz und das schwefelsaure Thorerde-Kali. Was die beiden ersteren Salze betrifft, so ist die Thorerde eine so schwache Base und die Ameisensäure und die Essigsäure sind so flüchtig, dafs immer der Verlust einer kleinen Menge der letzteren bei dem Trocknen bei 100° zu befürchten ist. Aufserdem ist das essigsaure Salz unlöslich und das ameisensaure zersetzt sich selbst in kaltem Wasser; man kann somit nicht hoffen, diese Salze durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen.

Das oxalsaure Salz läfst, *bei dem Glühen*, 59,40 pC. Basis, im Mittel von 6 Bestimmungen, unter welchen 2 von Berlin ausgeführt sind; es berechnet sich daraus 823,1 für das Aequivalentgewicht der Thorerde. Diese Zahl fällt mit den von mir erhaltenen zusammen, aber sie weicht stark von der aus den Analysen des schwefelsauren Salzes abgeleiteten (841,8) ab. Die Differenz mufs vermuthlich dem für die Analyse des letzteren Salzes in Anwendung gebrachten Verfahren zugeschrieben werden. Meine ersten Versuche stellte

ich ganz nach dem Muster der von Berzelius ausgeführten an : die schwefelsaure Thorerde liefs bei dem Fällen mit Aetzkali die in ihr enthaltene Base sich ausscheiden, deren Gewicht im Vergleich zu dem der Schwefelsäure, welches durch Behandlung des Filtrats mit Chlorbaryum erhalten wurde, das gesuchte Atomgewicht gab. Ungeachtet aller bei dem Auswaschen angewendeten Sorgfalt schwankte der Thorerdegehalt zwischen 53 und 55 pC.; die beiden einzigen Versuche, deren Einzelnheiten ich noch notirt finde, gaben 53,4 und 54,4 pC.; aus dem eben angegebenen Grunde gab ich den durch Glühen des schwefelsauren Salzes erhaltenen Resultaten den Vorzug. Das Thorerdehydrat ist gallertig; aber anstatt lange Zeit in Wasser suspendirt zu bleiben, fällt es leicht zu Boden; auf dem Filter klüftet es bald, oft selbst bevor alles Wasser abgelaufen ist, und das Auswaschen wird dann um so unsicherer.

3) Obgleich Chydenius den Isomorphismus der Thorerde mit den Oxyden mit 2 Atomen Sauerstoff dargethan hat, behält er doch, nach einer Erörterung dieses Gegenstandes, die von Berzelius angenommene Formel ThO bei. Den im Vorhergehenden zu Gunsten der anderen Betrachtungsweise dargelegten Gründen fügt sich noch ein neuer, der Zusammensetzung der Fluorthorkalium-Verbindungen entnommener hinzu. In diesen beiden Verbindungen ist das Verhältnifs der Fluormengen, die mit dem Kalium und mit dem Thorium vereinigt sind, wie 1 : 2 und 1 : 4, gerade so wie in den von Marignac *) beschriebenen Fluorzirkonkaliumverbindungen; die Formeln werden dann :

$$2\,KFl + ThFl_4 + 4\,aq. \quad \text{und} \quad 2\,KFl + 2\,ThFl_4 + aq.$$

anstatt

$$KFl + ThFl_2 + 4\,aq. \quad \text{und} \quad KFl + 2\,ThFl_2 + aq.$$

*) Annales de chimie et de physique [3] LX, 12 u. 16 (vgl. diese Annalen CXVI, 359; *d. R.*)

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa;

von *Hugo Schiff.*

1. Untersuchungen über das Chinolin.

Im Anschlufs an unsere Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate haben wir versucht, eine Reihe analoger Chinolinverbindungen darzustellen. Die Resultate dieser Reihe von Untersuchungen finden sich im Folgenden zusammengestellt.

Das Chinolin verbindet sich direct mit vielen Metallsalzen und bildet damit gröfstentheils leicht krystallisirbare Verbindungen. Wir bezeichnen dieselben als „Metallochinolide“ und unterscheiden sie hierdurch von den eigentlichen Chinolindoppelsalzen, in welche sich erstere durch die Einwirkung von stärkeren Säuren umwandeln lassen. Einige Chinolindoppelsalze sind bereits früher von Williams dargestellt und analysirt worden.

Zinkochinolinchlorhydrat scheidet sich augenblicklich als ein weifser krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Chlorzinklösung mit Chinolin schüttelt. Einige Male schied sich die Verbindung in Form eines dicken Oeles aus, welches aber sehr schnell krystallinisch wurde. Löst man den Niederschlag in heifsem Wasser, so erhält man beim Erkalten der Lösung gypsähnliche Säulen, deren Analyse der Formel :

$$\mathrm{C_9H_7N,\ ZnCl} = \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_9\overset{'''}{H_7}} \\ \mathrm{Zn}\end{matrix}\right\}\mathrm{Cl}$$

entspricht :

		berechnet	gefunden
C_9H_7N	129,0	65,5	—
Zn	32,5	16,5	16,56
Cl	35,5	18,0	18,12
	197,0	100,0.	

In Salzsäure löst sich die Verbindung leicht auf. Die Lösung enthält ein Doppelsalz, welches in Wasser ziemlich löslich ist und daraus unverändert in farblosen Nadeln krystallisirt; letztere färben sich am Lichte allmälig röthlich. Das Salz, bei 120° getrocknet, ist *Chinolinzinkchlorid*, $C_9H_8NCl, ZnCl$.

		berechnet	gefunden
C_9H_8N	130,0	55,6	—
Zn	32,5	14,0	13,9
Cl_2	71,0	30,4	30,5
	233,5	100,0.	

Jodzink zeigt gegen Chinolin ein dem Chlorzink ganz analoges Verhalten. — Die Cadmiumsalze bilden ganz dieselben Verbindungen wie die Zinksalze. Zur Controle wurde in der Jodverbindung das Metall bestimmt und 17,94 pC. gefunden. Die Formel C_9H_7N, CdJ verlangt 18 pC. Cadmium.

Die Kupfersalze fällen das Chinolin und bilden damit eine Reihe von *Cuprochinoliden*, welche sich als blaugrüne schimmernde Krystallpulver ausscheiden. Aus dem Sulfat konnte durch überschüssige Schwefelsäure kein Doppelsalz erhalten werden. Dafs Kupfervitriol das Chinolin fällt, ist bereits von A. W. Hofmann angegeben worden.

Mercurochinolinnitrat ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, welcher sich beim Trocknen schwach gelblich färbt. In siedendem Wasser ist das Salz etwas löslich; aus der Lösung in Salpetersäure krystallisirt es in langen Nadeln. Die Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_9H_7N, HgNO_3 = N\left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_9H_7} \\ Hg \end{matrix}\right\}NO_3.$$

	gefunden	berechnet
Quecksilber	34,4	34,3 pC.

Wie die Quecksilberderivate des Ammoniaks und Anilins, so werden auch die Mercurochinolide durch Kali sogleich

gelb gefärbt. Beim Erwärmen mit Kali tritt allmälig Zersetzung ein. Das Salz wird braun und harzig und es scheidet sich etwas Chinolin ab. Ein Theil des zersetzten Salzes löst sich in der alkalischen Flüssigkeit; beim Erkalten trübt sich letztere und es setzt sich ein weifses krystallinisches Pulver ab. Während das Mercuranilnitrat in der Kälte durch Zinnchlorür wenig verändert wird, wird das Mercurochinolinnitrat hierdurch fast gänzlich reducirt.

Liefs man Mercurochinolinnitrat vierzig Stunden lang mit Wasser kochen, so entstand ein rehfarbiges Pulver, welches von Salzsäure selbst in der Wärme nur schwierig zersetzt wurde und sich gegen Kalilauge der erstbeschriebenen Verbindung ähnlich verhielt. Dieses Pulver enthielt 50,8 pC. Quecksilber, entsprechend der Formel :

$$Є_9H_6Hg_2N, NΘ_3 + {}^1/_2 H_2Θ,$$

welche 50,1 pC. Quecksilber verlangt.

Mercurochinolinnitrat mit den Lösungen der Alkalisalze übergossen, setzt sich mit diesen schon in der Kälte, besser beim Erwärmen, um und der Complex $Є_9H_7HgN$ läfst sich auf diese Weise direct in andere Verbindungen überführen. Besser als das Nitrat eignet sich indessen das Acetat zur Darstellung anderer Salze. Das Quecksilberacetat löst Chinolin mit Leichtigkeit auf. Die entstehende Verbindung ist in Wasser aufserordentlich löslich und konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Mittelst der Lösung des Acetats erhielt man die Verbindungen mit Chlor, Brom und Jod als weifse Niederschläge, welche in heifsem Wasser etwas löslich sind und sich aus dieser Lösung beim Erkalten in Nadeln abscheiden. — Das Sulfat wird von heifsem Wasser leicht zersetzt; das Chromat ist gelb und wird beim Kochen mit Wasser harzig; die beiden letzteren Salze konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Mercurochinolincyanhydrat, durch directe Verbindung von Chinolin mit Cyanquecksilber erhalten, krystallisirt in farblosen langen Nadeln, welche sich am Lichte etwas röthen und in Wasser ziemlich löslich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\mathrm{G_9H_7N,\ HgCy} = \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{\overset{\prime\prime\prime}{G_9H_7}} \\ \mathrm{Hg}\end{matrix}\right\}\mathrm{Cy}.$$

	berechnet	gefunden
Quecksilber	39,3	39,5 pC.

Wurde eine Lösung von Chinolin in absolutem Weingeist mit Cyangas gesättigt, so erwärmte sie sich schwach und färbte sich braunroth. Nachdem die Lösung eine Woche lang in verschlossenem Gefäfse gestanden, wurde sie an der Luft allmälig verdunstet. Es blieb eine braunschwarze hygroscopische Masse, welche sich in kochendem Wasser kaum veränderte; verdünnte Salzsäure löste einen Theil mit brauner Farbe auf, aber es gelang nicht, hieraus etwas Krystallinisches zu erhalten. — Das Mercurochinolincyanhydrat zeigte die bei der entsprechenden Mercuranilverbindung beobachtete Dissociationserscheinung nicht.

Mit Wismuthchlorid vereinigt sich das Chinolin erst bei höherer Temperatur; Salzsäure führt die Verbindung in ein Doppelsalz über, welches in Wasser und verdünnter Salzsäure wenig löslich ist. Dasselbe Salz erhält man durch Vermischen der concentrirten Lösungen von Wismuthchlorid und salzsaurem Chinolin. Aus heifser verdünnter Salzsäure krystallisirt das Salz in rhombischen Prismen; es ist schmelzbar und färbt sich hierbei nicht. Die Analyse führte zur Formel $\mathrm{BiCl_3,\ 3G_9H_8NCl}$.

		berechnet	gefunden
$3\ \mathrm{G_9H_8N}$	390	52,7	—
Bi	208	28,1	27,9
$\mathrm{Cl_4}$	142	19,2	19,2
	740	100,0.	

Drei Aequivalente Chinolin lösen ein Aequivalent trockenes Antimonchlorür mit Leichtigkeit auf, ohne dafs aber Krystallisation eintritt. Eine krystallinische Verbindung beider entsteht indessen bei Anwendung gleicher Aequivalente. Die Verbindung $SbCl_3$, Є_9H_7N ist leicht schmelzbar und erstarrt krystallinisch; wiederholt man indessen das Schmelzen und Erstarren einige Male, so verliert die Verbindung die Fähigkeit zu krystallisiren und erstarrt zu einer festen glasähnlichen Masse. Zur Analyse wurde die Verbindung in einem Ueberschufs von verdünnter Salzsäure gelöst und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Antimon gefunden	34,1 pC.
Є_9H_7N, $SbCl_3$ verlangt	33,8 „

Bei der Einwirkung von Salzsäure verwandelt sich die Verbindung (auch die glasartig gewordene) in Krystalle eines Doppelsalzes Є_9H_8NCl, $SbCl_3$, aus der Lösung in heifser verdünnter Salzsäure in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirend; auch diese färben sich am Lichte bald roth.

	berechnet	gefunden
Antimon	30,7	30,8 pC.

Auch Arsenchlorür vereinigt sich mit Chinolin zu einer festen Verbindung, welche mit Salzsäure ein weifses krystallinisches, leicht in Salzsäure lösliches Doppelsalz bildet.

Zinnchlorid erhitzt sich mit Chinolin und erzeugt eine weifse Krystallmasse, welche nach dem Schmelzen nicht mehr deutlich krystallinisch erstarrt. Behandelt man diese Substanz mit heifser Salzsäure, so erhält man beim Erkalten lange glänzende Nadeln, welche öfters sphärische Gruppen bilden. Salpetersalzsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, greift diese Krystalle nicht an, so dafs man die Verbindung völlig farblos erhalten kann, wenn man sie einige Male aus dieser Flüssigkeit umkrystallisirt. Die so er-

haltenen Krystalle sind ein Doppelsalz von der Formel $C_9H_8NCl, SnCl_2 + H_2O$.

		berechnet	gefunden
C_9H_8N	130,0	41,6	—
Sn	58,0	18,6	18,7
Cl_3	106,5	34,1	—
H_2O	18,0	5,7	5,8
	312,5	100,0.	

Das Krystallwasser kann durch Trocknen über Schwefelsäure gänzlich entfernt werden; an der Luft wird dasselbe langsam wieder aufgenommen. Gegen 100° fängt das sonst geruchlose Salz an, einen Chinolingeruch zu verbreiten; der Gewichtsverlust bei 100° überschritt indessen nicht 0,6 pC. — Die Verbindung von Zinnchlorid mit Chinolin bräunt sich bei höherer Temperatur, ohne indessen wie das entsprechende Anilinderivat eine stark färbende Verbindung zu liefern.

Bezüglich der Zusammensetzung der Doppelsalze verdient noch hervorgehoben zu werden, dafs, während die Anilindoppelsalze beständig eine dem Typus (Atomicität) des Metalls entsprechende Anzahl von Anilinäquivalenten enthalten, die Anzahl der Chinolinäquivalente in den entsprechenden Doppelsalzen öfters kleiner ist als der Typus des im Doppelsalze enthaltenen Metalles. Es zeigt dies auch das bereits früher von Williams analysirte Golddoppelsalz $C_9H_8NCl, AuCl_3$.

Die Zersetzung des Mercurochinolinnitrats bei höherer Temperatur liefert neben reducirtem Quecksilber und freigewordenem Chinolin noch eine von letzterem verschiedene Base, welche krystallisirbare Salze liefert. Die geringe Menge, welche mir bis jetzt davon zu Gebote stand, erlaubte mir nicht, eine eingehendere Untersuchung derselben vorzunehmen.

2. Eine neue Reihe organischer Basen.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Bildung des Anilinroths führten mich auf Studien über die Einwirkung der Aldehyde auf Anilin. — Dieselben wirken bereits bei niedriger Temperatur auf dieses ein, es tritt Temperaturerhöhung und Wasserausscheidung ein. Hierbei bilden sich zwei Reihen von Basen, welche wir nach den Analysen und den Eigenschaften auf zwei Molecule Ammoniak beziehen und deren Bildung nach den folgenden Gleichungen stattfindet :

$$2\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right. + C_xH_yO = N_2\left\{\begin{matrix}C_xH_y''\\ 2\,C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right. + H_2O$$

$$2\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right. + 2\,C_xH_yO = N_2\left\{\begin{matrix}C_xH_y''\\ C_xH_y''\\ 2\,C_6H_5\end{matrix}\right. + 2\,H_2O.$$

Die Glieder dieser Reihe sind isomer mit den Basen, welche sich bei der Einwirkung von Anilin auf Bromäthylen und seine Homologen bilden, und wir haben hier zwei Reihen von Diamiden, welche sich auf die Glycoläther einerseits und auf die Aldehyde andererseits beziehen lassen. Wir bezeichnen die erstere Reihe als *Aethylenbasen*, die letzteren als *Aethylidenbasen*. Von der Essigsäure- und Valeriansäuregruppe sind übrigens noch andere Glieder beider Reihen bekannt.

Bis jetzt haben wir Versuche mit Acet-, Valer-, Oenanth-, Acryl-, Benzoë-, Cumin- und Cinnamyl-Aldehyd angestellt und wir glauben, dafs die Eigenschaft des Anilins, sich sogleich mit den Aldehyden unter Wasserausscheidung umzusetzen, in zweifelhaften Fällen als ein Criterium für die Aldehydfunction benutzt werden kann. — Man hat in letzter Zeit dem Rautenöl die Aldehydnatur abgesprochen, und in der That spricht aus das Verhalten des Rautenöls zu Anilin dafür, dafs ersteres kein Aldehyd sei.

Bei der Einwirkung substituirter Aniline auf Aldehyde entsteht eine dritte Reihe von Diamiden, in welchen die drei Paare von Wasserstoffäquivalenten durch drei verschiedene Radicale vertreten sind. Diese entstehen nach der Gleichung :

$$2\,N\begin{cases} \mathrm{C_6H_5} \\ \mathrm{C_nH_m} \\ \mathrm{H} \end{cases} + \mathrm{C_xH_yO} = N_2\begin{cases} \mathrm{C_xH_y}'' \\ 2\,\mathrm{C_nH_m}' \\ 2\,\mathrm{C_6H_5} \end{cases} + \mathrm{H_2O}.$$

Die Existenz dieser Verbindungen weisen auf eine Reihe von Diamiden hin, welche mit dem Aethylenamin und seinen Homologen isomer sind. Es ist ferner zu erwarten, dafs bei Anwendung anderer substituirter Ammoniake statt des Anilins sich weitere Reihen neuer Diamide erzeugen lassen. Ueber die uns bereits vorliegenden Resultate und über die Studien zur Erzeugung weiterer Reihen werden wir später ausführlicher berichten.

Pisa im März 1864.

Ueber einige Reductionsproducte des Allantoïns und der Harnsäure.

(Briefliche Mittheilung von A. Strecker.)

Herr Rheineck hat im Winter 1863/1864 in meinem Laboratorium die Einwirkung des Natriumamalgams auf Allantoïn untersucht und ist dabei zu Resultaten gelangt, welche mit einigen der von Baeyer im Maiheft dieser Annalen beschriebenen Verbindungen einen nahen Zusammenhang zeigen, wefshalb es passend erscheint, vorläufig eine kurze Anzeige davon zu machen.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung verwandelt sich das Allantoïn in farblose

Krystalle von der Formel $C_4H_6N_4O_2$, die sich von der Formel des Allantoïns durch Mindergehalt von 1 At. Sauerstoff unterscheidet. Mit Silberlösung und Ammoniak giebt dieses Reductionsproduct einen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_4H_4Ag_2N_4O_2$; während das Allantoïnsilber nur 1 At. Silber enthält.

Durch Kochen mit Barytwasser erleidet dieses Reductionsproduct eine Zersetzung, die sich durch einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt und Entweichen von Ammoniak zunächst zu erkennen giebt. Die Lösung enthält ein Barytsalz, welches nach dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure farblose und durchsichtige Krystalle einer Säure liefert, die in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich ist. Die Zusammensetzung der Säure ist durch die Formel $C_3H_6N_2O_3$ ausgedrückt, wonach sie als eine der *Oxalursäure* analoge Substanz betrachtet werden kann, worin an der Stelle des Radicals der Oxalsäure das der *Glycolsäure* enthalten ist, wefshalb man sie als *Glycolursäure* bezeichnen kann. Es ist nämlich :

$$\text{Oxalursäure}\ \left.\begin{matrix}CO\\C_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\O\end{matrix} \qquad \text{Glycolursäure}\ \left.\begin{matrix}CO\\C_2H_2O\\H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\O.\end{matrix}$$

Das *Silbersalz* der Glycolursäure $C_3H_5AgN_2O_3$ bildet schwerlösliche glänzende Krystalle; das *Ammonium*- und das *Kaliumsalz* [$C_3H_5(NH_4)N_2O_3$ und $C_3H_5KN_2O_3$ der Analyse zufolge] sind leicht lösliche, aber gut krystallisirte Salze.

Die Entstehung der Glycolursäure erklärt sich einfach durch Aufnahme von Wasser und Austreten von Harnstoff (der selbst weiter in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt) aus dem reducirten Allantoïn :

$$C_4H_6N_4O_2 + 2\,H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CH_4N_2O.$$

Die Constitution des Reductionsproducts des Allantoïns läfst sich daher durch die Formel

$$\left.\begin{array}{c} CN \\ C_2H_2O \\ CO \\ H_4 \end{array}\right\} N_3 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{array}{c} 2\,CN \\ C_2H_2O \\ H_4 \end{array}\right\} \begin{array}{c} N_2 \\ O \end{array}$$

ausdrücken, welche anzeigt, dafs man darin Cyanamid und Glycolursäure (Anhydrid) als Bestandtheile annehmen kann.

Die Constitution des Allantoïns leitet sich hieraus dadurch ab, dafs an der Stelle von Glycolyl Glyoxalyl anzunehmen ist :

$$\left.\begin{array}{c} CN \\ C_2H_2O_2 \\ CO \\ H_4 \end{array}\right\} N_3 \quad = \quad \left.\begin{array}{c} 2\,CN \\ C_2H_2O_2 \\ H_4 \end{array}\right\} \begin{array}{c} N_2 \\ O \end{array}.$$

B a e y e r beschreibt unter dem Namen *Hydantoïnsäure* oder *Glycolyluraminsäure* eine mit obiger als Glycolursäure bezeichneten Säure in der Zusammensetzung übereinstimmende Substanz, die aber als unkrystallinisch-syrupartige Masse erhalten wurde.

Da beide Körper aus dem Allantoïn durch Reductionsprocesse (mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff) entstehen, so ist trotz der Verschiedenheit in der Form, worin sie erhalten wurden, die Identität derselben wahrscheinlich.

Da das Natriumamalgam dem Allantoïn einfach Sauerstoff entzogen hat, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs die *Harnsäure*, der Mutterstoff des Allantoïns, eine ähnliche Umwandlung erleiden würde unter denselben Verhältnissen. In der That haben die Versuche des Hrn. R h e i n e c k ergeben, dafs durch sehr natriumarmes Natriumamalgam die Harnsäure in *Xanthin* und *Sarkin* verwandelt wird. Letzteres trat bei den seitherigen Versuchen in vorwiegender Menge auf und zeigte sich in jeder Beziehung mit dem Sarkin des Muskelfleisches identisch.

Die Formeln dieser drei Körper zeigen bekanntlich folgende einfache Beziehung :

Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$
Xanthin	$C_5H_4N_4O_2$
Sarkin	$C_5H_4N_4O$.

T ü b i n g e n, den 6. Juni 1864.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbe-Institutes in Berlin.

I. Vorläufige Notiz über die Verbindungen von Acetylen mit Jod;

von *Max Berend.*

Obgleich Berthelot (diese Annalen CXXIV, 275) angiebt, dafs es ihm nicht gelungen wäre Acetylen mit Jod zu verbinden, so erhält man doch eine Vereinigung desselben, wenn man dieses Gas durch eine ätherische Jodlösung streichen läfst. Zur Darstellung des Jodids ist es indessen zweckmäfsiger, in Wasser suspendirtes Acetylensilber mit einer ätherischen Jodlösung zu schütteln, bis das Jod nicht mehr entfärbt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt dann die zurückbleibende Flüssigkeit zu einer Masse schwach gelblich gefärbter Krystalle, welche die Zusammensetzung $C_4H_2J_4$ besitzen, und also durch Aneinanderlagerung zweier Molecule Acetylen entstanden sind. Dieses Acetylenjodid besitzt einen höchst widerwärtigen Geruch, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, zersetzt sich aber unter Bräunung, wenn man es bis zum Schmelzen erhitzt. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es löslich. Beim Behandeln mit den verschiedensten Reagentien entwickelt es immer Acetylen, ein Beweis, dafs man es auch wirklich noch mit einer Verbindung dieses Körpers zu thun hat. Mit reducirenden Agentien behandelt bildet sich ein sehr flüchtiges, eigenthümlich riechendes Oel, welches wahrscheinlich gejodetes Acetylen C_2HJ ist, entsprechend dem gebromten Acetylen von Sawitsch

und Reboul. Dieser letztere Körper scheint sich auch beim Behandeln von Acetylensilber mit Brom zu bilden, da man dabei das Phosphoresciren und den eigenthümlichen Geruch desselben bemerkt. Brom wirkt auf das Acetylenjodid ein, indem ein Theil des Jods durch dasselbe ersetzt wird, und giebt wie es scheint zwei verschiedene, krystallisirende Verbindungen. Salpetersäure zersetzt die Substanz unter Bildung von Jodoform. Ich behalte mir die weitere Untersuchung dieser Substanzen vor.

II. Vorläufige Notiz über die Verbindungen von Allylen mit Jod;

von *Liebermann.*

Das Allylen verhält sich merkwürdiger Weise nicht in derselben Weise zum Jod, wie es das Acetylen nach Berend's eben mitgetheilten Beobachtungen thut. Es bildet sich nämlich bei der Einwirkung einer Jodlösung auf Allylensilber ein flüchtiges, äufserst unangenehm riechendes Oel von der Zusammensetzung C_3H_3J, also ein gejodetes Allylen. Erst bei längerer Berührung mit Jod nimmt diese Substanz noch 2 At. Jod auf und giebt $C_3H_3J_3$, einen in schönen breiten Nadeln krystallisirenden Körper, der farblos ist und fast gar nicht riecht. Ich behalte mir die weitere Untersuchung dieser Substanzen vor.

Ueber das Moleculargewicht des Quecksilberchlorürs;

von *E. Erlenmeyer*,
aufserordentl. Professor in Heidelberg.

Das Moleculargewicht des Quecksilberchlorürs wird bekanntermafsen von den Chemikern gewöhnlich zu 471 angenommen und durch die Formel Hg_2Cl_2(Hg = 200) ausgedrückt.

Die von Mitscherlich *) und von Deville und Troost **) ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergaben aber ein Moleculargewicht von 235,5, ausdrückbar durch die Formel HgCl.

Zu der Annahme Hg_2Cl_2 wurde man veranlafst :

1) weil man erkannt hatte, dafs das Quecksilber nicht als *ein* einzelnes Aeq. in der Menge von 100 Gewichtstheilen (im Vergleich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff als 1 Aeq.), sondern in der Menge von 200 Gewichtstheilen als eine atome Vereinigung von 2 Aeq., d. h. als ein zweiaffines Atom in chemische Verbindung tritt und man annehmen zu müssen glaubte, dafs die Elemente in der Regel Verbindungen bilden, in welchen eine vollständige Sättigung der darin enthaltenen Aequivalente stattfindet;

2) weil Quecksilberchlorür in der Menge von Hg_2Cl_2 in doppelte Zersetzung trete; als Beispiel führt man die Kane'sche Reaction zwischen Quecksilberchlorür und Ammoniak an :

$$Hg_2Cl_2 + NH_3 = Hg_2ClNH_2 + HCl.$$

Wenn man nun bedenkt, 1) dafs es Körper giebt, die mit aller nur möglichen Sicherheit als unvollständig gesättigte

---

*) Diese Annalen XII, 166.

**) Daselbst CV, 217.

Verbindungen erkannt worden sind und als solche anerkannt werden müssen, 2) dafs die Verbindung Hg_2ClNH_2 auch noch in anderer Weise betrachtet werden kann, nämlich :

$$\overset{v}{N}\begin{cases} Hg \\ H_2 \\ (HgCl) \end{cases}$$

gebildet nach der Gleichung :

$$2\,HgCl + NH_3 = Hg_2ClNH_2 + HCl.$$

3) dafs das Quecksilberatom selber wenigstens im Gaszustand des Quecksilbers unverbunden, die Anziehungsstärke zwischen Quecksilber und Quecksilber also verhältnifsmäfsig gering ist, endlich 4) dafs die Dampfdichtebestimmungen des Quecksilberchlorürs einen halb so grofsen Werth ergeben haben, als die Zusammensetzung Hg_2Cl_2 verlangt, so mufs man sich zu der Unterstellung veranlafst fühlen, dafs die Existenz der Verbindung HgCl zum Mindesten nicht unmöglich sei. Ich mufs hinzufügen, dafs mir die Existenz einer Verbindung HgCl nach den Anschauungen, welche ich über die Wirkungsweise der chemischen Verwandtschaft habe, eben so wahrscheinlich dünkt, als ich jetzt das Kohlenoxyd in der Gröfse CΘ und besonders das Stickoxyd *) NΘ für mit der Theorie vollkommen in Einklang stehende Verbindungen erachte.

Nichts desto weniger hielt ich es für richtig, die oben berührten Verhältnisse, welche für ein durch die Formel Hg_2Cl_2 ausdrückbares Moleculargewicht des Quecksilberchlorürs angeführt werden, nicht ohne Weiteres zu ignoriren und hielt

---

*) Es dünkt mir jetzt sehr wahrscheinlich, dafs der Sauerstoff in dem Stickoxyd mit den beiden Affinitätseinheiten, oder, in die übliche Sprache der Chemie übersetzt, mit den beiden Aequivalenten Stickstoff verbunden ist, welche in dem Ammoniak unverbunden sind, entsprechend den beiden Aequivalenten Phosphor, welche in dem PCl_3 unverbunden und in dem $PCl_3Θ$ mit dem Sauerstoff verbunden sind. Das Stickoxyd stellte dann eben so wie HgCl ein Beispiel eines freien Radicals dar, in welchem eine unpaare Anzahl von Aequivalenten ungesättigt wäre.

es anfangs, als ich die eben angeführten Betrachtungen angestellt hatte, für möglich, durch das Experiment eine Erklärung für die wider die Moleculargewichtsformel Hg_2Cl_2 sprechende Dampfdichte finden zu können.

Ich nahm danach folgende Fälle als möglich an :

1) dafs das Quecksilberchlorür im festen, wie im gasförmigen Aggregatzustand die Zusammensetzung HgCl habe;

2) dafs es im festen Zustand zwar die Zusammensetzung Hg_2Cl_2 besitze, im gasförmigen Zustand aber eine Spaltung erleide, entweder :

a) in HgCl + HgCl, oder

b) in Hg + $HgCl_2$.

Von diesen verschiedenen Fällen liefs sich nur für den letzteren sub *b* eine Entscheidung erwarten, wenn es möglich war Hg und $HgCl_2$ so zu sagen durch fractionirte Destillation von einander zu trennen.

Ich erhitzte in einem langhalsigen Kolben von grünem sehr schwer schmelzbarem Glas, durch dessen Hals ich ein dreifach so langes, unten zugeschmolzenes und sorgfältigst gereinigtes Rohr, auf dessen Boden sich eine 2 Zoll hohe Säule von metallischem Quecksilber befand, bis in das Centrum des Kolbenbauchs einsetzte, Quecksilberchlorür etwa $^1/_2$ Stunde lang so stark, dafs etwa $^3/_4$ des Kolbenbauchs frei von einem Sublimat war. Das Quecksilber in dem inneren Rohr siedete so stark, dafs sich der Dampf ungefähr 2 Zoll hoch über dem Niveau des Flüssigen wieder verdichtete. Nach dem Erkalten (während dessen, beiläufig bemerkt, mit einem so bedeutenden Geräusch das Ansetzen von Krystallen stattfand, dafs ich dachte mein Kolben habe tausend Sprünge bekommen) fand ich an der Stelle, wo im Inneren des Quecksilberrohres die Dampfzone angenommen werden kann, sowohl an der äufseren Wand des Rohres als auch an der inneren

Wand des Kolbenhalses ein deutliches Sublimat von Quecksilberkügelchen.

Rohr und Kolbenhals wurden nun aufs Sorgfältigste gereinigt, so dafs mit der Loupe nicht das kleinste Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden konnte; dann wurde der ganze Kolbenbauch mit dem früheren Inhalt von Neuem länger als im ersten Fall so stark erhitzt, dafs er vollkommen durchsichtig war und sich keine Spur eines Sublimats darin ansetzen konnte. Es wurde dann sehr langsam erkalten lassen. Ich fand eine weit bedeutendere Ablagerung von Quecksilber als im ersten Versuch am Rohr und am Kolbenhals, etwa drei Zoll über dem Niveau des Quecksilbers im Rohr.

Zwischen den dem Kolbenbauch näher liegenden Ablagerungen von Quecksilber hatten sich auch Krystalle angesetzt, weiter oben befand sich nur Metall, und es war mir möglich, durch Zusammenschieben der Kügelchen des letzteren 0,0296 Grm. reines Quecksilber zu sammeln (der Raum des Kolbenbauchs fafste 350 CC.).

Die sublimirten Krystalle wurden in drei senkrecht übereinander liegende Schichten getrennt und jede besonders zerrieben, durch längeres Schütteln mit kaltem Wasser ausgezogen. In allen fand sich Quecksilberchlorid, aber, so weit man der Schätzung nach der relativen Intensität der Reaction trauen kann, enthielten die dem Quecksilber zunächst gelegenen Krystalle am Meisten davon.

Als ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, kam mir eine Abhandlung von Williamson (Journ. chem. soc. II, 211), „über die Classification der Elemente nach ihrer Atomigkeit“ zu Gesicht, in welcher eine Anmerkung sagt, dafs Dr. Odling eine Erklärung der Dampfdichte des Calomels dahin gegeben habe, dafs sich Hg_2Cl_2 im Gaszustand zersetze in 1 Atom Quecksilber und 1 Molecul Quecksilberchlorid und dafs Odling die Gegenwart von metallischem Quecksilber

in dem Dampf durch die Wirkung auf ein Goldblättchen nachgewiesen und einen Absatz von Quecksilberchlorid gefunden habe. Diese Anmerkung veranlafst mich zur Veröffentlichung der oben angeführten Versuche, die ich eigentlich für eine Abhandlung über die Sättigungscapacität resp. Atomigkeit der Elemente zu benutzen die Absicht hatte. Ich halte übrigens auch das Resultat meines Versuchs für überzeugender dafür sprechend, dafs der Dampf aus Quecksilberchlorür freies Quecksilber und Quecksilberchlorid enthält, als dasjenige des Versuchs von Odling, weil bei letzterem die nicht abzuleugnende Verwandtschaft des Goldes zum Quecksilber als Haupt- oder einziger Grund der Zersetzung des Calomels angesehen werden könnte.

Erst nachdem ich diese Versuche ausgeführt hatte, wurde ich durch weiteres Nachdenken zu dem Schlufs geführt, dafs das mitgetheilte Ergebnifs noch keineswegs ein Beweis dafür ist, dafs das feste Quecksilberchlorür in der That Hg_2Cl_2 zusammengesetzt ist. Es kann ihm ebensowohl noch die Zusammensetzung HgCl zugeschrieben werden; denn HgCl + HgCl kann auch geben Hg + $HgCl_2$. Es liegt also nicht einmal dafür ein Beweis in dem Resultate des Versuchs, dafs der ganze aus Quecksilberchlorür entwickelte Dampf aus Hg + $HgCl_2$ besteht. Man kann noch immer sagen, dafs, wenn wirklich auf chemischem Wege mit Sicherheit nachgewiesen würde, dafs das feste Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 ist, der Dampf desselben möglicherweise ein Gemenge darstellt von (HgCl + HgCl) mit (Hg + $HgCl_2$), es sei denn, dafs es gelänge, die Hälfte des Quecksilbers im Quecksilberchlorürdampf im metallischen Zustand, die andere Hälfte als Quecksilberchlorid zu gewinnen. (Quecksilberjodür scheint vollkommen trennbar zu sein in Hg und HgJ_2.)

Ausgegeben den 15. Juli 1864.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXI. Bandes zweites Heft.

Ueber den anomalen Dampf des Salmiaks *);

von *Karl Than.*

Bekanntlich haben Pebal **), ferner Wanklyn und Robinson ***) aus Versuchen, die auf eine sinnreiche Anwendung der Diffusionsgesetze gegründet waren, den Schlufs gezogen, dafs die Dämpfe des Salmiaks, des Fünffach-Chlorphosphors und des Schwefelsäurehydrates Gemenge der Zersetzungsproducte der betreffenden Verbindungen sind. Durch diese Versuche hat die von mehreren ausgezeichneten Chemikern ausgesprochene Ansicht über die anomalen Dämpfe eine experimentale Bestätigung erhalten. Deville †) zog die Richtigkeit der obigen Schlufsfolgerungen in Zweifel und theilte bei derselben Gelegenheit mit, dafs er in einen äufserlich mittelst Quecksilberdampf unveränderlich auf 350° C. erhitzten Raum, in welchen ein Luftthermometer eingesetzt war, durch zwei von einander gesonderte Röhren Chlorwasserstoff und Ammoniakgas geleitet hat, und dafs bei diesem

*) Vorgetragen in der Sitzung der mathematisch-naturw. Klasse der ungarischen Academie in Pest am 22. Februar 1864.

**) Diese Annalen CXXIII, 199.

***) Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1863, 177 (vgl. diese Annalen CXXVII, 110. *D. R.*).

†) Compt. rend. LVI, 729 (diese Annalen CXXVII, 108).

Versuch, wenn die Gase in hinreichender Menge einströmten, die Temperatur des Raumes bis auf 394⁰,5 C. gestiegen ist. Deville schliefst aus dieser Beobachtung, dafs der Salmiak bei 394⁰,5 C. nicht blofs keine Zersetzung erleidet, sondern dafs seine Bestandtheile sich bei dieser Temperatur unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vereinigen. Hiernach betrachtet Deville als erwiesen, dafs der Salmiakdampf bei der Temperatur, bei welcher er die Dichte desselben bestimmt hat (350 und 1040⁰ C.), eine wirkliche chemische Verbindung und kein Gemenge von Salzsäure und Ammoniak ist.

Wenn diefs bewiesen wäre, so könnte der von vielen ausgezeichneten Chemikern angenommene Satz, nach welchem „die dem Moleculargewicht entsprechende Menge eines jeden Körpers in Dampfzustand einen gleich grofsen Raum erfüllt", nicht als allgemein gültig angesehen werden, denn der Salmiak würde dann eine nicht zu erklärende Ausnahme von demselben machen. Ueberlegt man, wie wenig wir über die innere Mechanik und über die Wärmeverhältnisse der coërciblen Gase wissen, so sieht man leicht ein, dafs die Schlufsfolgerung Deville's nur für den Fall zulässig wäre, wenn die Gase, bevor sie in den erhitzten Raum gelangten, schon auf 350⁰ C. erhitzt gewesen wären, und dennoch eine beträchtliche Temperaturerhöhung hervorgebracht hätten. Deville führt leider nicht an, ob dieser Bedingung bei seinem Versuche Genüge geleistet worden ist. Wanklyn und Robinson *) haben daher gerechte Zweifel gegen die Zulässigkeit seiner Schlufsfolgerung im obigen Sinne erhoben.

Da ich mich gerade mit der Bearbeitung eines Lehrbuches der Chemie beschäftige, und zwar nach einem Systeme, das zum Theil auf den eben erwähnten Satz gegründet ist,

---

*) Compt. rend. LVI, 1237 (vgl. diese Annalen CXXVII, 280. *D. R.*)

und da ich die Frage überhaupt von hoher Bedeutung halte, so lag es mir im Interesse, mich durch den Versuch zu überzeugen, welche Wirkung die Salzsäure und das Ammoniak auf einander ausüben, wenn sie zuvor auf 350° C. erhitzt mit einander gemischt werden. Zu diesem Ende führte ich eine mit Salzsäure angefüllte Glasröhre in ein anderes Glasrohr ein, welches über Quecksilber Ammoniak enthielt, und erhitzte dann beide Röhren auf 350°. Durch Zerbrechen des inneren dünnwandigen Glasgefäfses mischten sich beide Gase und die etwa stattfindende Volumänderung konnte genau beobachtet werden. Durch vorläufige Versuche habe ich mich überzeugt, dafs das Ammoniak durch Quecksilber bei 350° gar nicht verändert wird. Salzsäure erleidet nach meinen Versuchen in kürzerer Zeit auch keine Zersetzung, nach längerer Zeit (einer halben Stunde oder mehr) wird sie aber durch kochendes Quecksilber unter Abscheidung von etwas Wasserstoff theilweise zerlegt. Dieser Umstand machte eine besondere Einrichtung des Apparates nothwendig.

Der Versuch wurde folgendermafsen ausgeführt. Ein aus Glasröhren geblasenes Gefäfs, dessen Einrichtung aus Fig. 1 auf Tafel I zu ersehen ist, wurde mit trockenem Chlorwasserstoffgas angefüllt, die feine Spitze bei *a* zugeschmolzen. Das offene Ende der beiden Glasröhren *b* und *c* war mit Caoutchoucröhren versehen, die mit kleinen Glasstäbchen verschlossen wurden. Dieses Glasgefäfs wurde dann in eine weitere (von nahe 3 Centimeter Durchmesser), mit Quecksilber gefüllte Glasröhre eingesetzt. Die äufsere Glasröhre war mit einer eingeätzten Millimeterscale versehen. Beide Röhren wurden mittelst einer doppelt durchbohrten dicken Caoutchoucplatte verschlossen in eine cylindrische Quecksilberwanne gebracht und durch eiserne Stative in senkrechter Lage befestigt. Ueber die Röhren wurde dann der

Natanson'sche Ofen *) so aufgestellt, dafs sie in dem Luftbade desselben erhitzt werden konnten. Die cylindrischen Wände dieses Ofens sind der Längsaxe parallel an gegenüberstehenden Stellen durchbrochen, und die Spalten des inneren als Luftbad dienenden Cylinders durch Glasplatten verschlossen, so dafs man durch den Ofen hindurch die Röhren und die Scale sehen kann. Die äufsere Wand des Ofens ist mit vielen runden Oeffnungen versehen, welche durch feuchte Thonpfropfen verschlossen werden können, wodurch der Zug beliebig geregelt wird. Die Zusammenstellung des Apparates ist aus Fig. 2 ersichtlich. Nachdem die Caoutchoucröhre von *b* unter Quecksilber entfernt worden ist, hat man die Röhre *c* mit einer mit Quecksilber vollständig angefüllten Kugel luftdicht verbunden. Die Kugel *d* endigte in eine lange verticale Röhre, welche unten bei *e* mit einem Quetschhahn versehen war.

Hierauf wurde der Ofen durch glühende Kohlen so weit erhitzt, bis das Thermometer des Luftbades ziemlich constant zwischen 350 und 360° C. stand **). Während des Erhitzens hat man aus einem kleinen Quecksilbergasometer nach und nach so viel trockenes Ammoniak in die äufsere getheilte Röhre gegeben, dafs bei der erwähnten Temperatur die Löthstelle der beiden inneren Röhren *b* und *c* etwas über das Niveau des Quecksilbers zu stehen kam. Die Salzsäure dehnte sich durch das Erwärmen aus und entwich durch die Röhre *b* in die Luft, ohne dafs das Gas während des Erhitzens mit heifsem Quecksilber in Berührung gekommen wäre.

---

*) Diese Annalen XCVIII, 301.

**) Weil das Quecksilber in der äufseren Röhre stofsweise zu kochen angefangen hat, mufsten die untersten Löcher des Ofens verschlossen werden.

Da der Druck der Salzsäure im inneren Gefäfs gröfser war als der des Ammoniaks in der äufseren Röhre, wurde durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *e* so viel Salzsäure ausgesogen, dafs das Quecksilber in der Röhre *b* bis zu der Höhe *h* gestiegen war. In diesem Momente wurde die Caoutchoucröhre von *c* abgelöst, wodurch das Quecksilber auch in dem anderen Schenkel *c* bis nach *h* hinaufstieg. Das innere Gefäfs wurde nun so weit hinabgezogen, dafs das Niveau des Quecksilbers in allen Röhren gleich hoch war; dieses wurde dann an der Millimeterscale abgelesen. Hierauf wurde das innere Gefäfs mittelst des in die Wanne hineinragenden Schenkels an die obere Wölbung der äufseren Röhre so stark angeschlagen, dafs das obere Drittheil des inneren Gefäfses abbrach, wodurch sich die Salzsäure mit dem Ammoniak mischen konnte. Hierbei blieb die Gasmischung vollkommen durchsichtig, zum Beweise, dafs kein fester Salmiak sich ausscheiden konnte. Vor und nach dem Zerbrechen des inneren Gefäfses wurde der Stand des Quecksilbers in gleichen Zeiträumen wiederholt mit folgendem Resultate abgelesen. Die Scale war von oben nach unten abzulesen.

Vor dem Zerbrechen	erstes Ablesen . . .	215^{mm}.
	zweites Ablesen nach einer Minute	213^{mm}.
Nach dem Zerbrechen	erstes Ablesen . . .	212^{mm}.
	zweites Ablesen nach einer Minute	209^{mm}.

Aus diesem Versuche geht deutlich hervor, dafs beim Vermischen von Salzsäure mit Ammoniak bei 350^0 C., *wenn die Gase schon vorher auf diese Temperatur erhitzt waren*, sich keine mefsbare Volumvergröfserung einstellt, was unfehlbar eintreten müfste, wenn eine Temperaturerhöhung von $44^0,5$ C. stattfände. Die beiden Gase mischen sich unter den genannten Bedingungen wie ganz indifferente Luftarten, z. B. Sauerstoff und Stickstoff, üben daher bei 350^0 C. auf einander keine wahrnehmbare chemische Wirkung aus. Aus

dieser Thatsache mufs man aller Analogie nach schliefsen, dafs der Salmiakdampf bei 350° C. keine chemische Verbindung, sondern blofs ein Gemenge von Salzsäure und Ammoniak ist.

Ich wiederholte nun denselben Versuch bei einer etwas niedereren Temperatur. Das Thermometer stand dabei zwischen 330 und 340° C. Beim Zerschlagen des inneren Gefäfses stieg das Quecksilber in der Röhre augenscheinlich hinauf, ohne dafs man eine Trübung von ausgeschiedenem Salmiak hätte wahrnehmen können. Nach etwa 3 bis 4 Minuten war das Quecksilber schon um 43^{mm} hinaufgestiegen. Zu dieser Zeit war aber auch schon an der zerschlagenen Glasröhre eine geringe Trübung von ausgeschiedenem Salmiak zu beobachten. Obgleich die Ausführung dieser Versuche mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist, und sie keinen Anspruch auf genaue Beobachtungen machen können, so glaube ich doch dafs der zweite Versuch deutlich zeigt, dafs Salzsäure und Ammoniak bei etwas niederer Temperatur als 350° C. und geringem Druck (etwa $0{,}5^{m}$) sich vereinigen können, und dafs derselbe Versuch zu der Vermuthung berechtigt, dafs hierbei trotz der wahrscheinlichen Temperaturerhöhung im Sinne des obigen Satzes sich eine Contraction einstellt.

Ich glaube daher, dafs die Temperaturerhöhung, welche Deville bei seinem Versuche beobachtet hat, davon herrührt, dafs die Gase vorher nicht auf 350° C. erhitzt waren und sich daher bei etwas niederer Temperatur wirklich vereinigt hatten. Jedenfalls folgt aber daraus nicht, dafs im Salmiakdampfe bei 350° C. die beiden näheren Bestandtheile chemisch verbunden sind.

Bei einer anderen Gelegenheit theilen Deville und Troost *) die durch ihre Experimente festgestellte That-

*) Compt. rend. LVI, 891 (diese Annalen CXXVII, 274).

sache mit, dafs das salzsaure Ammoniak sich bei einer Temperatur nicht zersetzt, bei welcher das Ammoniak schon grofsentheils zersetzt wird, und führen diese Thatsache als Beweis dafür an, dafs der Dampf des Salmiaks kein Gemenge von Salzsäure und Ammoniak ist, sondern eine chemische Verbindung dieser Körper sein müsse. Streng genommen könnte man diese Beweisführung nur dann annehmen, wenn es erwiesen wäre, dafs das Ammoniak mit anderen indifferenten Gasen gemischt in der Glühhitze dieselbe Zersetzung erleidet, wie wenn es in reinem Zustande erhitzt wird. Da diefs aber durch das Experiment noch nicht dargethan ist, so suchte ich die Frage durch folgende Versuche zu lösen.

In einem Liebig'schen Verbrennungsofen wurden drei dünne Porcellanröhren nebeneinander zum lebhaften Rothglühen erhitzt. Durch eine der Röhren wurde *) vollkommen getrocknetes Ammoniak, durch die zweite die Dämpfe aus einer wässerigen Lösung von Ammoniak, durch die dritte endlich trockenes Ammoniak und Quecksilberdampf **) hindurchgeleitet. Nachdem die Gase etwa $^3/_4$ Stunden durch die Röhren hindurchgingen, wurden sie in kleinen, mit Quecksilber und zum Theil mit Wasser gefüllten Glasgefäfsen, die dem Bunsen'schen Quecksilbergasometer (Gas. Meth. S. 22, Fig. 16) ähnlich waren, aufgefangen. Die Zerlegungsproducte des Ammoniaks sammelten sich über dem Wasser, während das unzerlegte Ammoniak von demselben absorbirt worden war. Ich liefs jetzt die Gase etwa eine Viertelstunde lang mit

---

*) Durch ein Gemenge von frisch geschmolzenem Kalihydrat und ungelöschtem Kalk.

**) Durch Kochen von Quecksilber, das in einer zwischen dem Porcellanrohr und dem Ammoniakapparat eingeschalteten Kugelröhre enthalten war.

gleichmäfsiger Geschwindigkeit hindurchstreichen. Während dieser Zeit sammelte sich aus der ersten Röhre, durch welche reines Ammoniak geleitet worden ist, eine verhältnifsmäfsig bedeutende Menge unabsorbirtes Gas (16,1 CC. bei 0° und 0,76^{m}), während aus der zweiten und dritten Röhre sehr unbedeutende Mengen (0,79 und 0,83 CC.) unabsorbirtes Gas entwichen. Die Gase wurden, nachdem sie im Absorptionsrohr mit Schwefelsäure von Ammoniak befreit und gemessen worden sind, nach der Methode Bunsen's durch Verbrennung mit überschüssigem Sauerstoff der Analyse unterzogen. Aus der gefundenen Menge des freien Wasserstoffs wurde sodann die Menge des durch die Hitze zersetzten Ammoniaks berechnet. Das durch Wasser absorbirte, daher unzerlegte Ammoniak wurde dagegen durch Titriren mit Normalsalzsäure bestimmt. Das Resultat dieser Versuche auf 1000 Theile berechnet ist aus den folgenden Zahlen ersichtlich.

Von 1000 Theilen Ammoniak wurden durch die Hitze zersetzt :

In der ersten Röhre mit reinem Ammoniak . . 14,08 Theile
In der zweiten Röhre mit Ammoniak und Wasserdampf 0,35 Theile.
In der dritten Röhre mit Ammoniak und Quecksilberdampf 0,68 Theile.

Man sieht, dafs sich in der ersten Röhre 40mal soviel Ammoniak als in der zweiten, und 20mal soviel als in der dritten Röhre zerlegt hat. Diese Versuche beweisen also, dafs das Ammoniak in gleich stark erhitzten Röhren in viel geringerem Mafse zersetzt wird, wenn demselben indifferente Dämpfe beigemischt sind. Da man doch nicht voraussetzen kann, dafs Wasser oder Quecksilberdampf mit Ammoniak in der Glühhitze chemische Verbindungen bilden, so darf man aus den von Deville und Troost festgestellten Thatsachen nicht schliefsen, dafs der Salmiakdampf defshalb als eine chemisch homogene Verbindung zu betrachten ist, weil das

darin enthaltene Ammoniak sich beim Glühen nicht in dem Mafse zersetzt, wie das reine, mit Salzsäure nicht gemischte Gas.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches mit zwei Porcellanröhren wurde durch die eine trockenes Ammoniak, durch die andere die Dämpfe aus wässerigem Ammoniak und aufserdem Wasserdampf aus einem zweiten Kolben in reichlicher Menge hindurchgeleitet. Aus der ersten Röhre hatten sich nach etwa 10 Minuten 17 CC. (0^0 C., $0{,}76^m$) eines nicht absorbirbaren, aus Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Gases angesammelt. Zu derselben Zeit waren im Absorptionsgefäfse der zweiten Röhre mit Ammoniak und viel Wasserdampf blofs unmefsbare Spuren von nicht absorbirtem Gase angesammelt.

Ich glaube, dafs nach diesen Thatsachen die Schlufsfolgerungen Deville's bezüglich der Constitution des Salmiakdampfes nicht mehr zulässig sind. Im Gegentheil bin ich der Ansicht, dafs die Diffusionsversuche von Pebal einerseits und die von Wanklyn und Robinson andererseits als wirkliche Beweise dafür angesehen werden können, dafs die Dämpfe des Salmiaks, des Schwefelsäurehydrates und des Fünffach-Chlorphosphors zerlegte Körper seien.

Die Unhaltbarkeit der Einwendung Deville's *) gegen die Beweiskraft dieser Versuche, dafs nämlich die Kräfte, welche die Diffusion der Gase bewirken, die Zerlegung eines sehr kleinen Theiles **) dieser Dämpfe veranlassen, wodurch den von den erwähnten Forschern beobachteten Thatsachen eine andere Deutung zu geben wäre, haben Kopp ***),

---

*) a. o. a. O.

**) Die Versuche von Wanklyn und Robinson zeigen deutlich, dafs diese Zersetzungen nicht sehr unbedeutend sind.

***) Diese Annalen CXXVII, 113, die Anmerkung von Kopp.

Wanklyn und Robinson *) hinlänglich dargethan, woraus zugleich die Gültigkeit der erwähnten Beweise hervorgeht.

Aufser dieser Einwendung Deville's gegen den schönen Versuch von Pebal sind von anderer Seite auch Einwürfe erhoben worden. Wanklyn und Robinson **) erwähnen, dafs die poröse Scheidewand von Asbest auf den Dampf des Salmiaks zersetzend einwirken und dadurch das Resultat unsicher machen kann; während Hiller ***) eine zersetzende Wirkung dem metallähnlichen Wasserstoff, in welchem die Diffusion erfolgt, zuschreibt. Um die Stichhaltigkeit dieser Einwendungen zu prüfen, wiederholte ich den Pebal'schen Versuch in der Art, dafs ich den Salmiakdampf statt durch Asbest durch eine poröse Scheidewand aus Salmiak selbst diffundiren liefs. Der Salmiak war vollkommen neutral (ausgeglüht) und konnte in zerriebenem Zustande in eine Glasröhre durch sehr schwachen Druck so eingestampft werden, dafs eine halbzolldicke poröse Scheidewand entstand. Durch den Apparat leitete ich statt des Wasserstoffs vollkommen reinen Stickstoff, so dafs die Diffusion in dieses chemisch höchst indifferente Gas erfolgen mufste. Nachdem die Salmiakstückchen, welche neben der porösen Scheidewand in die horizontale Diffusionsröhre gelegt waren, mit Hülfe einer Gaslampe hinlänglich erhitzt worden, stellte sich der Farbenwechsel der Lackmuspapierstreifen in wenigen Secunden auf das Prachtvollste ein.

Bei diesen Versuchen bediente ich mich eines Apparates, welcher eine Modification des von Pebal ersonnenen darstellt und der Einfachheit und Durchsichtigkeit wegen zu

---

*) Compt. rend. LVI, 1237 (vgl. diese Annalen CXXVII, 280; *d. R.*).

**) Erlenmeyer's Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1863, 177.

***) Hiller's Lehrb. der Chemie (Leipzig, Engelmann 1863), Vorwort S. XVII.

Vorlesungsversuchen besonders geeignet ist. Er besteht aus einer 2,3 Centimeter dicken und etwa 20 Centimeter langen Glasröhre *AB* (Fig. 3 auf Tafel I). In diese Glasröhre bringt man so viel ausgeglühten Asbest *), dafs beim Einstampfen desselben mittelst zweier Holzstäbe eine etwa 5^{mm} dicke Scheidewand *C* entsteht, welche die Röhre in zwei ungleiche Abschnitte theilt. Nachdem die Röhre mittelst eines Halters in horizontaler Lage befestigt ist, bringt man in den gröfseren Abschnitt derselben einige Stückchen von reinem Salmiak. Die beiden Enden werden durch doppelt durchbohrte Korke verschlossen, durch welche die Glasröhren *aa*, und *bb*, gehen. *a* und *b* werden mittelst Caoutchouc mit der gabelförmigen Röhre *c* vereinigt, die beiden anderen Glasröhren sind mit den Behältern der feuchten Lackmuspapierstreifen (in *a*, roth, in *b*, blau) verbunden. Leitet man durch die gabelförmige Röhre aus einem Gasometer getrockneten Stickstoff durch den Apparat hindurch und erhitzt dann mit einer einfachen Bunsen'schen Lampe die Salmiakstückchen zum lebhaften Verdampfen, so tritt der Farbenwechsel der Lackmusstreifen ganz prachtvoll und, wenn die Asbestwand nicht zu dick ist, schon in wenigen Secunden ein.

Ich erinnere hier nur noch daran, dafs aus den Versuchen von Fittig **) ebenfalls mit Sicherheit hervorgeht, dafs der Salmiak zum Theil schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung in Ammoniak und Salzsäure zerfällt.

Aufser den hier angeführten Thatsachen giebt es noch andere sehr gewichtige Gründe, die zu dem Schlusse führen,

*) Zu Vorlesungsversuchen eignet sich eine Wand aus Asbest besser als eine aus Salmiak, weil aus ersterem ein dünnes Diaphragma leichter herzustellen und sehr dauerhaft ist.

**) Diese Annalen CXXVIII, 189.

dafs die sogenannten anomalen Dämpfe blofs Gemenge der näheren Bestandtheile und keine chemisch homogenen Verbindungen sind. Bei den anomalen Dämpfen beträgt das dem Moleculargewicht entsprechende Volumen das zwei- oder dreifache von dem Volumen welches der Eingangs erwähnte Satz verlangt. Kopp *) hat schon vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, dafs bei diesen Körpern das dem Moleculargewicht entsprechende Volumen immer genau so grofs ist wie die Summe der Volume der näheren Bestandtheile. Da man nicht voraussetzen kann, dafs gerade bei diesen anomalen Dämpfen das beobachtete Volumen *zufällig* genau so grofs sein sollte, als der Summe der getrennten näheren Bestandtheile entspricht, während diefs bei allen anderen normalen Dämpfen am Häufigsten nicht oder nur höchst selten der Fall ist : ist es sehr natürlich und berechtigt anzunehmen, dafs die Dämpfe dieser Körper defshalb ein (scheinbar) anomales Volumen zeigen, weil sie bei der Temperatur, wo ihr Volumen (Dampfdichte) bestimmt worden ist, in ihre näheren Bestandtheile zerfallen. Diese Ansicht haben Gerhardt, Bineau, Kopp, Cannizzaro und Kekulé ausgesprochen; sie wurde von vielen ausgezeichneten Chemikern, die sich mit der organischen Chemie, wo der oft erwähnte Satz zuerst entstand, eingehender beschäftigt haben, angenommen.

Ein derartiges Zerfallen der Ammoniumsalze ist in allen Fällen, wo beim Verdampfen die Zersetzung verschiedene Stadien hat, unmittelbar zu beobachten. So sehen wir z. B., dafs aus dem schwefelsauren Ammonium sich beim Erhitzen zuerst Ammoniak, dann Wasser und schwefligsaures Ammonium entwickeln. So hat Cahours **) beobachtet, dafs das essigsaure Ammonium beim Erhitzen nach einander Ammoniak,

---

*) Diese Annalen CV, 390.

**) Compt. rend. LVI, 900 (vgl. diese Annalen CXXVIII, 68).

Essigsäure und Wasser verliert und zuletzt in Acetamid übergeht. Anders verhält sich die Sache bei den Körpern mit anomalem Dampfe, z. B. beim Salmiak, bei welchen die Zerlegung gleichartig vor sich geht und beim Abkühlen des scheinbar homogenen Dampfes die getrennten näheren Bestandtheile sich sogleich zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen können. Bei diesen läfst sich die Zersetzung nicht unmittelbar beobachten. Die Diffusionsversuche und das indifferente Verhalten der Salzsäure zum Ammoniak in erhitztem Zustande zeigen aber ganz deutlich, dafs auch diese Körper beim Verdampfen eine vollständige Zersetzung erleiden.

Ueberlegt man ferner, dafs die Anzahl der anomalen Dämpfe (Fünffach-Chlorphosphor, Schwefelsäurehydrat, Chlorammonium und acht ganz analoge Ammoniumverbindungen) gegen jene, die im Sinne unseres Satzes normal *) sind, verschwindend klein ist: so ist es leicht einzusehen, dafs diese geringe Anzahl Fälle gegen die anderen naturgemäfs nicht als normale betrachtet werden können, und dafs es streng logisch ist, für jene eine Erklärung zu suchen und die eben auseinander gesetzte zu diesem Zwecke anzunehmen.

Aus diesen Gründen kann man den Zusammenhang zwischen Moleculargewicht und Volumen der gas- und dampfförmigen Körper bei folgender Formulirung als allgemein gültig ansehen.

„*Der Raum, welchen eine dem Moleculargewicht entsprechende Menge der verschiedenen Körper im Dampfzustand erfüllt, ist bei allen chemisch homogenen Dämpfen gleich.*“ Das Moleculargewicht bedeutet hier die Summe der neueren

---

*) Bei den Kohlenstoffverbindungen allein sind schon gewifs bedeutend mehr als tausend Fälle bekannt.

Mischungsgewichte *) der Bestandtheile. Diesen Satz möchte ich das „neuere Volumengesetz der Gase“ nennen.

Man hat diesem Satze vorgeworfen, dafs derselbe aus atomistischen Hypothesen entstanden ist und defshalb für den wahren Fortschritt der Chemie gefährlich sein könnte. Ich mufs es hier bemerken, dafs sich das neue Volumengesetz rein empirisch ohne Hülfe einer atomistischen Hypothese entwickeln läfst. Es bedarf dazu blofs einer durch chemische Thatsachen gerechtfertigten Modification des früher üblichen Verfahrens bei der Feststellung der Mischungsgewichte. Da aber dieses Verfahren im Grunde genommen eben so eine Sache der Convention ist, wie diefs bei den früher angenommenen Aequivalentgewichten der Fall war : so ist es einleuchtend, dafs eine Modification der fraglichen Convention als ein wahrer Fortschritt der Wissenschaft zu bezeichnen ist, wenn dadurch das Volumengesetz die einfachste, allgemein gültige Form erhält und dasselbe aufserdem mit den übrigen allgemeinen Gesetzen der Chemie, nämlich den Gesetzen der constanten Verhältnisse, der specifischen Wärme, der Isomorphie und der chemischen Metamorphose in der Weise in Einklang gebracht wird, dafs dadurch eine grofse Anzahl der wichtigsten schwebenden Fragen der allgemeinen Chemie gelöst werden. In meinem demnächst erscheinenden Lehrbuche der Chemie war ich bemüht, die Lösung einiger dieser Fragen zu versuchen. Endlich steht das fragliche Volumengesetz und dessen Consequenzen mit den neueren Lehren der theoretischen Physik, insbesondere mit der mecha-

*) Offenbar kann man jene relativen Gewichtsmengen, welche die neuen (die s. g. Gerhardt'schen) Atomgewichte ausdrücken, mit demselben Rechte Mischungsgewichte nennen, wie die älteren Aequivalentzahlen. Beide drücken das Mischungsverhältnifs der Bestandtheile genau in derselben Weise aus.

nischen Theorie der Gase und Dämpfe im Einklange. Wenn man überlegt, dafs sich diese Lehren auf einer ganz anderen aber exacten Grundlage entwickelt haben, so mufs man in dieser Uebereinstimmung nur eine erfreuliche Bestätigung der Richtigkeit des neuen Volumengesetzes erblicken.

Das Gay-Lussac'sche Volumengesetz der Gase sagt bekanntlich aus, dafs die Volumina der sich verbindenden Gase zu einander und zum Volumen der entstandenen gas- oder dampfförmigen Verbindung in sehr einfachen Verhältnissen stehen. Dieses Gesetz steht mit dem neuen Volumengesetz nicht nur in Uebereinstimmung, sondern es ist eine Consequenz des letzteren, wenn man die nahen Beziehungen desselben zu den Gesetzen der constanten und multiplen Proportionen berücksichtigt.

Ganz anders verhält es sich aber mit der aus dem Gay-Lussac'schen Volumengesetze bezüglich der Contraction sich verbindender Gase abgeleiteten Regel, wonach das Volumen eines gasförmigen Körpers, der durch Vereinigung zweier gasförmiger Bestandtheile nach gleichen Volumen entstand, gleich der Summe der Volume der Bestandtheile ist. Diese Regel steht mit zahlreichen unantastbaren Thatsachen in directem Widerspruch, so dafs sie consequenter Weise nicht als gültig anerkannt werden kann. Alle diese der erwähnten Regel widersprechenden Thatsachen stehen dagegen in vollem Einklange mit dem neuen Volumengesetze und sind strenge Consequenzen desselben.

Von diesen Thatsachen, deren Anzahl nicht so gering ist, wie diefs von manchen Seiten erwähnt wird, führe ich hier nur einige an. Durch directe Vereinigung von:

1 Volum *)	mit	*1 Volum*	bildet sich *1 Volum* :
Quecksilber = Hg**)	„	Chlor = Cl_2	Quecksilberchlorid = $HgCl_2$.
Quecksilber = Hg	„	Brom = Br_2	Quecksilberbromid = $HgBr_2$.
Quecksilber = Hg	„	Jod = J_2	Quecksilberjodid = HgJ_2.
Schweflige Säure = $S\Theta_2$	„	Chlor = Cl_2	Chlorsulphuryl = $S\Theta_2Cl_2$.
Kohlenoxyd = $\text{Є}\Theta$	„	Chlor = Cl_2	Chlorcarbonyl = $\text{Є}\Theta Cl_2$.
Schwefeldampf = S_2	„	Chlor = Cl_2	Halbchlorschwefel = S_2Cl_2.
Aethylen = Є_2H_4	„	Chlor = Cl_2	Aethylenchlorür = $\text{Є}_2H_4Cl_2$.
Aethylen = Є_2H_4	„	Brom = Br_2	Aethylenbromür = $\text{Є}_2H_4Br_2$.
Propylen = Є_3H_6	„	Brom = Br_2	Propylenbromür = $\text{Є}_3H_6Br_2$ (Reynolds).
Butylen = Є_4H_8	„	Chlor = Cl_2	Butylenchlorür = $\text{Є}_4H_8Cl_2$ (Kolbe).
Terpentinöl = $\text{Є}_{10}H_{16}$	„	Salzsäure = HCl	salzsaures Terpentinöl = $\text{Є}_{10}H_{17}Cl$ (Cahours).
Amylen = Є_5H_{10}	„	Salzsäure = HCl	salzsaures Amylen = $\text{Є}_5H_{11}Cl$ (Cahours).
Aethylen = Є_2H_4	„	Jodwasserstoff = HJ	Jodäthyl = Є_2H_5J (Berthelot).
Propylen = Є_3H_6	„	Chlorwasserstoff = HCl	Chlorpropyl = Є_3H_7Cl (Berthelot).
Propylen = Є_3H_6	„	Bromwasserstoff = HBr	Brompropyl = Є_3H_7Br (Berthelot).

Diese Fälle, deren Anzahl sich noch sehr beträchtlich vermehren liefse, können nicht als einfache Ausnahmen von der Gay-Lussac'schen Regel aufgefafst werden, denn ihre Richtigkeit ist der Natur der Sache nach über allen Zweifel in dem Mafse erhaben, dafs man für sie als Ausnahmen kaum

*) 1 Volum = 4 Volumina der früheren Ausdrucksweise.

**) Hg = 200; S = 32; Θ = 16; Є = 12.

eine naturgemäfse Erklärung zu Gunsten dieser Regel finden könnte. Ueberlegt man ferner, dafs diese Thatsachen zahlreicher sind als jene, aus welchen man in früherer Zeit die Gay-Lussac'sche Regel abgeleitet hat, so ist es klar, dafs diese Regel nicht als gültig angesehen werden kann, und noch viel weniger können die Consequenzen derselben auf die zersetzten Dämpfe der Ammoniumsalze angewendet, als Argumente gegen das neuere Volumengesetz betrachtet werden.

Schliefslich will ich es noch hier anführen, dafs durch die Anwendung des neuen Volumengesetzes auf die Dämpfe der einfachen Körper man zu einer Vorstellung über die innere Constitution der chemischen Elemente gelangt ist, welche ihr chemisches Verhalten und die thatsächliche Analogie zwischen den allgemeinen physikalischen Eigenschaften der einfachen und der zusammengesetzten Körper erklärt, was nach der älteren Auffassung, wie ich glaube, nicht der Fall war. Nach dieser Vorstellungsweise mufs man die Moleculargewichte der Elemente als einfache Multipla ihrer Mischungsgewichte betrachten. In der Sprache der Atomistik wird diefs dadurch erklärt, dafs man annimmt, das Molecul eines einfachen Körpers bestehe wie bei den zusammengesetzten Körpern aus mehreren Atomen, die durch Anziehungskräfte zu einer durch bestimmte Einflüsse unzertrennlichen Gruppe (zu dem Molecul) vereinigt sind. Der Unterschied zwischen einem einfachen und einem zusammengesetzten Körper besteht hiernach darin, dafs im ersten Falle gleichartige, im zweiten dagegen ungleichartige Theile das Molecul bilden. Diese Anschauung ist ursprünglich von Gerhardt und später von Anderen aus dem chemischen Verhalten der Elemente hergeleitet worden, während Clausius *) bezüglich

*) Pogg. Annalen CIII, 644 und CXXI, 250.

des Sauerstoffs aus theoretischen Gründen ganz anderer Art zu dieser Ansicht gelangt ist.

Bei den meisten dampfförmigen Elementen beträgt das Moleculargewicht bekanntlich das Doppelte des Mischungsgewichtes, z. B. H_2, Cl_2, Br_2, J_2, N_2, Θ_2 und bei hoher Temperatur S_2 und Se_2; bei manchen das Vierfache desselben, wie P_4 und As_4. Beim Quecksilber ist das Moleculargewicht dem Mischungsgewicht gleich.

Es scheint, dafs die auffallend rasche Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten mit der Temperatur, welche bei den Dämpfen mancher Elemente beobachtet worden ist, in einem Zerfallen ihrer Molecule durch die hohe Temperatur in mehrere kleinere Molecule ihren Grund hat. Das Volumen solcher Dämpfe mufs dann im Sinne unseres Volumengesetzes in einem viel rascheren Verhältnisse zunehmen, als bei anderen Gasen, die sich blofs in Folge der Temperaturerhöhung nach dem Ausdehnungsgesetze der Gase ausdehnen. Solche Dämpfe bilden vorzugsweise der Schwefel und das Selen, wie diefs Deville und Troost bei ihren werthvollen Untersuchungen über Dampfdichten nachgewiesen haben. Berechnet man die Dichte des Schwefel- und des Selendampfes nach der Formel $d = \frac{m}{28,943}$, worin d die gesuchte Dichte des Dampfes, m das Moleculargewicht, die Constante 28,943 das Verhältnifs des Moleculargewichtes des Sauerstoffs zur Dichte desselben $\left(\frac{32}{1,10561}\right)$ bedeutet, und macht hierbei die Annahme, dafs das Molecul des Schwefels bei Temperaturen, die vom Siedepunkte nicht weit entfernt sind, aus sechs Mischungsgewichten (Atomen), das des Selens aus drei Mischungsgewichten besteht, so ergiebt sich, dafs die berechneten Dichten mit den bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen bestimmten Dichten eine auffallende Uebereinstimmung zeigen.

	Temperatur	Dampfdichte beobachtet		Dampfdichte berechnet	Molecular-gewicht
Schwefeldampf	gegen 500° C.	6,617	(Dumas)	6,6337	$S_6 = 192$
Schwefeldampf	bei 860° C. / bei 1040° C.	2,23	(Deville u. Troost)	2,2112	$S_2 = 64$
Selendampf	bei 860° C.	8,2	(Deville *)	8,1885	$Se_3 = 237$
Selendampf	bei 1420° C.	5,68	(Deville)	5,459	$Se_2 = 158$

Nach den neueren Versuchen über Ozon ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Verhältnifs desselben zum gewöhnlichen Sauerstoff ein ganz ähnliches ist, wie diefs auch u. A. Soret **) und Clausius ***) ausgesprochen haben.

Analoge Fälle sind bei zusammengesetzten Körpern von Playfair und Wanklyn †) speciell beim Essigsäurehydrat und bei der Untersalpetersäure beobachtet worden. Alle diese Körper bilden also bei verschiedenen Temperaturen gewissermafsen polymere Dämpfe.

Betrachtungen über die Constitution der Materie;

von *Th. Graham* ††).

Es ist denkbar, dafs die verschiedenen Arten Materie, welche jetzt als verschiedene elementare Substanzen anerkannt werden, ein und dasselbe Atom, aber in verschiedenen Bewegungszuständen, als entferntesten Bestandtheil in sich

*) Compt. rend. XLIX, 241 (diese Annalen CXIII, 45). In einer späteren Mittheilung (Compt. rend. LVI, 891; diese Annalen CXXVII, 278) giebt Deville die Zahl 7,67 an.

**) Pogg. Annal. CXXI, 268 (vgl. diese Annalen CXXX, 95; *d. R.*).

***) Pogg. Annal. CXXI, 250.

†) Diese Annalen CXXII, 245.

††) Aus den Proceedings of the London Royal Society 1863, p. 620 vom Verfasser mitgetheilt.

enthalten mögen. Die Hypothese, dafs die Materie im Wesentlichen Eine sei, steht im Einklang mit der gleichen Wirkung der Schwere auf alle Körper. Wir wissen, mit welcher Sorgfalt dieser Gegenstand durch Newton untersucht wurde, und wie dieser Forscher sich bemühte festzustellen, dafs die verschiedenartigsten Substanzen, „Metalle, Gesteine, Holzarten, Samenkörner, Salze, thierische Substanzen u. s. w.“ in gleicher Weise Beschleunigung der Fallgeschwindigkeit erfahren und somit gleich schwer sind.

Im Gaszustand ist die Materie zahlreicher und verschiedenartiger Eigenschaften beraubt, mit welchen sie, wenn flüssig oder starr, bekleidet auftritt. Das Gas zeigt nur wenige grofse und einfache Züge. Diese wiederum können alle auf Atom- und Molecular-Beweglichkeit beruhen. Denken wir uns, dafs nur Eine Art von Substanz, wägbare Substanz, existire; und ferner, dafs die Materie zu Atomen von gleicher Gröfse und gleichem Gewicht als letzten Theilungsresultaten theilbar sei. Wir haben dann Eine Substanz und ein gemeinsames Atom. Wäre diefs Atom in Ruhe, so wäre die Gleichförmigkeit der Materie vollkommen. Aber das Atom besitzt stets mehr oder weniger Bewegung, in Folge (wie wir annehmen müssen) eines ursprünglichen Impulses. Auf dieser Bewegung beruht das Volum. Je rascher die Bewegung, um so gröfser ist der durch das Atom eingenommene Raum, etwa wie die Bahn eines Planeten weiter ist je nach dem Mafse der Schwungkraft. Für die Materie ergiebt sich auf diese Art nur eine Verschiedenheit in der Beziehung, dafs sie weniger dichte oder dichtere Materie sein kann. Sofern die specifische Bewegung eines Atoms etwas Unveräufserliches ist, ist leichte Materie nicht mehr in schwere Materie umwandelbar. Kurz: Materie von verschiedener Dichtigkeit bildet verschiedene Substanzen — der gewöhnlichen Betrachtung nach verschiedene nicht umwandelbare Elemente.

Was hier gesagt wurde, ist nicht auf solche Gasvolume zu beziehen, die wir messen und mit welchen wir experimentiren können, sondern auf eine niedrigere Ordnung von Moleculen oder Atomen. Die in die Zusammensetzung eingehenden Atome, von welchen bisher gesprochen wurde, sind also nicht die Molecule, deren Bewegung in bemerklicher Weise durch Wärme, so dafs Ausdehnung des Gases resultirt, beeinflufst wird. Das Gasmolecul ist selbst zu betrachten als bestehend aus einer Gruppe oder einem System der vorhergehenden niedrigeren Atome, welche Gruppe oder welches System als eine Einheit ähnlichen Gesetzen folgt, wie die sind, welche die es zusammensetzenden Atome beherrschen. Wir sind in der That um einen Schritt rückwärts gegangen, und haben auf die niedrigere Ordnung von Atomen Ansichten angewendet, wie sie sich für das Gasmolecul ergaben, so wie Ansichten, die von dem Sonnensystem abgeleitet sind, ausgedehnt werden auf das untergeordnete System eines Planeten und seiner Trabanten. Der Fortschritt der Wissenschaft mag ferner noch erheischen eine unbestimmte Wiederholung solcher Schritte der molecularen Theilung. Das Gasmolecul ist dann eine Reproduction des niedrigeren Atoms in einem höheren Mafsstab. Man kommt zu dem Molecul oder System, auf welches die Wärme einwirkt : dem diffusiven Molecul, dessen Bewegung Gegenstand der Beobachtung und Messung ist. Für die diffusiven Molecule ist auch Uebereinstimmung des Gewichts vorauszusetzen, aber Verschiedenheit in der Bewegungsgeschwindigkeit, ebenso wie für die sie zusammensetzenden Atome. Demgemäfs haben die Molecularvolume verschiedener elementarer Substanzen dieselben Beziehungen unter einander, wie die untergeordneten Atomvolume derselben Substanzen.

Aber weiter : diese mehr oder weniger beweglichen oder leichten und schweren Formen der Materie zeigen eine

merkwürdige, mit der Gleichheit des Volums verknüpfte Beziehung. Gleiche Volume zweier derselben können zusammentreten, ihre Bewegung vereinigen, und eine neue Atomgruppe bilden, welche noch die ursprüngliche Bewegung und folglich das ursprüngliche Volum ganz, oder zur Hälfte oder nach sonst einem einfachen Verhältnifs abgeändert behält. Das ist chemische Verbindung. Sie steht in directer Beziehung zum Volum, und nur in indirecter zum Gewicht. Die Verbindungsgewichte sind verschieden, weil die Dichtigkeiten, für das Atom und das Molecul, verschieden sind. Das Verbindungsvolum ist gleichförmig, aber die mit ihm gemessenen Flüssigkeiten haben verschiedene Dichtigkeiten. Dieses bestimmte Verbindungsvolum — das *metron* der einfachen Substanzen — wiegt 1 für Wasserstoff, 16 für Sauerstoff und so fort für die anderen „Elemente“.

Den vorhergehenden Angaben bezüglich der Atom- und Molecularbeweglichkeit ist noch zuzufügen, dafs die Hypothese noch einen anderen Ausdruck zuläfst. Wie wir in der Lehre vom Licht zwei verschiedene Hypothesen, die Emissions- und die Undulationstheorie, haben, so kann auch bezüglich der Molecular-Beweglichkeit die Bewegung entweder als getrennten Atomen oder Moleculen oder als einem flüssigen Medium, welches zu Wellenbewegungen veranlafst wird, zukommend betrachtet werden. Ein specieller Betrag von Vibration oder Pulsation, welcher einem Theil des flüssigen Mediums ursprünglich mitgetheilt war, belebt diesen Theil Materie mit individueller Existenz und läfst ihn eine besondere Substanz oder ein Element ausmachen.

Was die verschiedenen Zustände : den gasförmigen, den flüssigen und den festen betrifft, so mag hier bemerkt werden, dafs für diese verschiedenen Zustände keine wirkliche Unvereinbarkeit derselben unter einander besteht. Sie finden sich oft zusammen bei derselben Substanz. Der flüssige und

der feste Zustand kommen eher zu dem gasförmigen hinzu, als dafs sie ihn aufheben. Gay-Lussac machte die merkwürdige Beobachtung, dafs die Dämpfe von Eis und von Wasser, beide bei 0°, genau gleiche Spannkraft besitzen. Der Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustanz macht sich für Wasser nicht in der Flüchtigkeit bemerkbar. Der flüssige und der feste Zustand erscheinen nicht als die Auslöschung oder Unterdrückung des gasförmigen Zustandes, sondern als etwas, was sich zu dem letzteren Zustand noch hinzufügt. Die drei Zustände existiren wahrscheinlich in jeder flüssigen oder festen Substanz zugleich, aber einer herrscht vor den anderen vor. Unter die allgemeinen Eigenschaften der Materie haben wir in der That auch noch *1*) den merkwürdigen Verlust an Spannkraft bei Dämpfen unter grofsem Druck einzuschliefsen, welcher von Faraday nach dem Namen des Entdeckers als der Caignard-Latour-Zustand bezeichnet wird und der jetzt einer Untersuchung durch Dr. Andrews unterliegt, welche über ihn viel Aufklärung verspricht, und *2*) den Colloïdal-Zustand, welcher zwischen dem flüssigen und dem krystallinischen Zustande liegt, sich in beide erstreckend und wahrscheinlich für alle Arten fester und flüssiger Substanz in höherem oder minderem Grade möglich. Das Vorherrschen eines gewissen physikalischen Zustandes bei einer Substanz scheint eine Verschiedenheit von der Art zu sein, wie die in der Naturgeschichte als auf ungleicher Entwickelung beruhend erkannte. Flüssig- oder Festwerden mag deshalb nicht die Unterdrückung weder der Atom- noch der Molecular-Beweguug in sich schliefsen, sondern nur eine Beschränkung ihres Umfangs. Die Hypothese einer Atom-Bewegung ist auch sonst noch, ohne Rücksicht auf gasförmigen Zustand, angenommen und durch Dr. Williamson für die Erläuterung einer bemerkenswerthen Klasse chemischer Vorgänge in Anwendung

gebracht worden, die in einer gemischten Flüssigkeit vor sich gehen.

Letztlich steht die Molecular- oder Diffusions-Beweglichkeit in offenbarer Beziehung zu der Mittheilung der Wärme an Gase, welche mit flüssigen oder festen Flächen in Berührung sind. Die Berührung des Gasmoleculs mit einer, eine verschiedene Temperatur besitzenden Fläche scheint die Bedingung zu sein für die Uebertragung der Wärme, oder die Wärme-Bewegung, von dem einen auf das andere. Je rascher die Molecular-Bewegung des Gases ist, um so häufiger erfolgt Berührung mit darauf beruhender Mittheilung von Wärme. Diefs ist vermuthlich die Ursache des grofsen Abkühlungs-Vermögens des Wasserstoffgases, im Vergleich zu dem der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffs. Diese Gase haben, für gleiches Volum, dieselbe specifische Wärme, aber ein in Wasserstoffgas befindlicher heifser Gegenstand wird wirklich 3,8mal so oft *berührt*, als wenn er sich in Luft befände, und 4mal so oft, als wenn er von Sauerstoffgas umgeben wäre. Dalton hat bereits diese Eigenthümlichkeit des Wasserstoffgases der grofsen „Beweglichkeit" dieses Gases zugeschrieben. Dieselbe Molecular-Eigenschaft des Wasserstoffgases empfiehlt die Anwendung dieses Gases in der calorischen Luftmaschine, wo es darauf ankommt, ein abgeschlossenes Volum Gas rasch abwechselnd zu erhitzen und abzukühlen.

Ueber neue Klassen organischer Säuren;

von *H. Kämmerer* und *L. Carius.*

Die Producte der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf organische Säuren oder Kohlenwasserstoffe, sowie die Producte der Oxydation von Sulfoalkoholen oder Sulfosäuren wurden seither in dreierlei wesentlich verschiedenen Weisen betrachtet, welche die folgenden Formeln wiedergeben:

$\Theta\begin{cases}C_2H_5\\ S\Theta_2\\ H\end{cases}$	$HO\,.\,(C_4H_5)(S_2O_4),\,O$	$\Theta_2\begin{cases}S\Theta\\ C_2H_5,\,H\end{cases}$
$\Theta_2\begin{cases}H\\ S\Theta_2\\ C_2H_2\Theta\\ H\end{cases}$	$2\,HO\,.\,(C_2H_2)\binom{C_2O_2}{S_2O_4},\,O_2$	$\Theta_3\begin{cases}S\Theta\\ C_2H_2\Theta,\,H_2\end{cases}$
Nach Kekulé	Nach Kolbe	Nach Carius.

Die beiden ersten Anschauungsweisen kommen darin miteinander überein, dafs sie das Radical der Schwefelsäure, $S\Theta_2$, in diesen Körpern voraussetzen, während die dritte in ihnen ein von diesem verschiedenes Radical, $S\Theta$, annimmt.

Der Eine von uns hat gezeigt *), dafs für diese zahlreichen Verbindungen bezüglich ihrer Entstehung durch Oxydation von Sulfhydraten ein-, zwei- oder mehräquivalentiger Alkoholradicale oder mehrbasischer Sulfosäuren und ihrer Basicität einfache gesetzmäfsige Beziehungen bestehen, und dafs sie in ihrem Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid die gröfste Analogie zeigen. Auf letzteres stützt er besonders die oben gegebene Anschauungsweise dieser Körper.

Bei Behandlung mit Phosphorsuperchlorid liefern die der Schwefelsäure sich zunächst anschliefsenden Körper das Chlorid $Cl_2S\Theta_2$, die der schwefligen Säure sich anschliefsen-

---

*) Carius, diese Annalen CXI, 110; CXXII, 75; CXXIV, 43, 221, 257.

den das Chlorid $Cl_2S\Theta$ als eines der Endproducte der Reaction, welches Verhalten jedenfalls als entscheidend anzusehen ist für die s. g. Constitution dieser Verbindungen. So liefert z. B. :

$$\Theta_2\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_2H_5,\ H \end{matrix}\right. \qquad\qquad \frac{Cl_2S\Theta}{ClC_2H_5 + ClH}$$

Aethylschweflige Säure

$$\Theta_3\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right. \qquad\qquad \begin{matrix} Cl_2S\Theta \\ \hline Cl_2C_2H_4 \\ \hline (ClH)_2. \end{matrix}$$

Isethionsäure.

Enthielten diese Säuren dagegen das Radical $S\Theta_2$, so müfste die Reaction dann folgende Producte liefern :

$$\Theta\left\{\begin{matrix} S\Theta_2 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right. + (PCl_5)_2 = \frac{Cl_2S\Theta_2}{ClC_2H_5 + ClH} + Cl_3P\Theta + PCl_3.$$

Aethylschweflige Säure.

$$\Theta_2\left\{\begin{matrix} S\Theta_2 \\ C_2H_4(H) \\ H \end{matrix}\right. = \begin{matrix} Cl_2S\Theta_2 \\ \hline ClC_2H_5 \\ \hline ClH \end{matrix} \text{ oder } ClH,\ C_2H_4.$$

Isethionsäure.

Aehnlich bei der s. g. Essigschwefelsäure und anderen Verbindungen.

Diesen Betrachtungen läfst sich indessen in vielen Fällen wenigstens der Einwurf machen, es sei gewissermafsen gleichbedeutend, ob man eine der besprochenen Säuren der schwefligen Säure oder der Schwefelsäure angehörig betrachte, da man gewissen Reactionen zufolge in den Salzen beider Säuren das gleiche Radical, $S\Theta_2$, annehmen kann. Die eben betrachteten Verbindungen würden danach nur deshalb das Chlorid $Cl_2S\Theta$ liefern, weil sie aufserhalb des Radicales nicht Sauerstoff genug enthielten; z. B. :

$$1.\quad \Theta\left\{\begin{matrix} S\Theta_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right. + PCl_5 = (ClC_2H_5)_2 + S\Theta_2\,{}^{*)} + Cl_3P\Theta,$$

$$2.\quad S\Theta_2 + PCl_5 = Cl_2S\Theta + Cl_3P\Theta.$$

---

*) Eine solche Bildung von schwefliger Säure findet hier nie statt, wie der Eine von uns schon nachwies.

Dieser Einwurf und damit die Ansicht, dafs in den Verbindungen von schwefliger Säure und von Schwefelsäure das gleiche Radical anzunehmen sei, läfst sich nur dadurch sicher widerlegen, wenn Verbindungen, die ihrer Entstehung nach sicher der Schwefelsäure angehören, mit solchen der eben besprochenen *allein derart* metamer sind, dafs sie bei Behandlung mit Phosphorsuperchlorid Chlorsulfuryl, $Cl_2S\Theta_2$, liefern. Es ist uns dieser Nachweis gelungen, und die darüber geführte Untersuchung hat auf eine voraussichtlich aufserordentlich grofse Classe interessanter neuer organischer Körper geführt.

Behandelt man ein schwefelsaures Salz mit dem Chloride einer organischen Säure, so entsteht ein Doppelanhydrid der Schwefelsäure und Chlormetall, z. B. :

$$\Theta_2\begin{cases}S\Theta_2\\Ag_2\end{cases} + (Cl\mathrm{G}_7H_5\Theta)_2 = (ClAg)_2 + \Theta_2\begin{cases}S\Theta_2\\(\mathrm{G}_7H_5\Theta)_2\end{cases}.$$

Diese Anhydride verwandeln sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Säuren, welche in der eben bezeichneten Weise den bekannten Derivaten der schwefligen Säure metamer sind (vgl. das Anhydrid der Benzoschwefelsäure).

Benzoschwefelsäure, $\mathrm{G}_7H_6S\Theta_5$.

Völlig trockenes schwefelsaures Silber wird erst bei Temperaturen über 100° von Chlorbenzoyl angegriffen. Erhitzt man die beiden Körper für sich, so bilden sie eine steinharte Masse von Chlorsilber und dem Anhydrid der neuen Säure, welche noch grofse Mengen unveränderter Substanzen einschliefsen kann, und aus der die neue Säure erst nach der Zerkleinerung im Mörser durch kochendes Wasser sehr allmälig ausgezogen wird. Um dieses Zusammenbacken der Masse zu verhüten, genügt es, das schwefelsaure Silber vor dem Zusatze des Chlorbenzoyls mit seinem

doppelten Volum Glaspulver innig zu mengen. — Ueberschüssiges Chlorbenzoyl wirkt auf das schon gebildete Doppolanhydrid bei höherer Temperatur weiter ein, wobei sich zuerst Benzoësäureanhydrid und das Chlorid der Benzoschwefelsäure bilden. Ein noch gröfserer Ueberschufs von Chlorbenzoyl zerstört aber auch das letztere, so dafs die neue Säure gar nicht mehr gewonnen werden kann. — Ganz ähnliche Erscheinungen bieten sich dar, wenn anstatt des Chlorbenzoyls Chloracetyl oder das Chlorid eines andern Säureradicales angewandt wird.

Zur Darstellung der Benzoschwefelsäure verfährt man daher am besten in folgender Weise : In einen langhalsigen Kolben bringt man das innige Gemenge von schwefelsaurem Silber und Glaspulver, mengt sorgfältig mit dem Chlorbenzoyl und zieht den Hals des Kolbens zur langen capillaren Spitze aus, welche, nachdem die Luft durch Sieden des Chlorbenzoyls stark verdünnt ist, zugeschmolzen wird, um die Feuchtigkeit abzuhalten. Man erhitzt im Oelbade auf 140 bis 150°, bis nach einigen Stunden die in der Ruhe sich oben auf dem Wasser sammelnde Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer amorphen durchsichtigen Masse erstarrt. Diese letztere ist das Anhydrid der Säure, entstanden nach der Gleichung :

$$\Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\Ag_2\end{matrix}\right. + (ClC_7H_5\Theta)_2 = \Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\(C_7H_5\Theta)_2\end{matrix}\right. + (ClAg)_2.$$

In den erkalteten Kolben bringt man Wasser und erwärmt die Masse damit, bis sie sich fein vertheilt hat, fällt alsdann aus der vom Chlorsilber und Glaspulver abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff kleine Mengen von gelöstem Silber, filtrirt und dampft auf ein kleines Volum ab. Beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt fast die ganze Menge der durch Zersetzung des Anhydrides mit Wasser neben Benzoschwefelsäure entstandenen Benzoësäure heraus; den Rest der letzteren, sowie kleine Mengen von

Schwefelsäure entfernt man durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei in der Wärme und filtriren der erkalteten Flüssigkeit. Durch Zerlegung des Bleisalzes in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Säure in farbloser Lösung rein, und durch Abdampfen der Lösung bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur die reine Säure.

Die Benzoschwefelsäure ist der bekannten, ihr isomeren salicylschwefligen Säure in äufseren Eigenschaften ziemlich ähnlich, dasselbe gilt für die Salze der beiden Säuren; indessen sind doch Verschiedenheiten in Krystallform und Löslichkeit dieser isomeren Körper vorhanden. Die Benzoschwefelsäure ist eine weifse krystallinische Masse; unter dem Mikroscop erscheint sie in breiten, gekrümmten, eisblumenartig vereinigten Nadeln oder kürzeren, warzenförmig vereinigten Prismen. Die krystallisirte Säure schmilzt bei ungefähr 80° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch *). Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist aber nur in sehr feuchter Luft zerfliefslich. Nach dem Trocknen bei gelinder Wärme kann sie über 100° ohne Zersetzung erhitzt werden; in concentrirter wässeriger Lösung zersetzt sie sich indessen beim Kochen theilweise, wobei Schwefelsäure und Benzoësäure gebildet werden :

$$Є_7H_6SΘ_5 + ΘH_2 = Є_7H_6Θ_2 + SH_2Θ_4.$$

Der characteristischeste Unterschied der Benzoschwefelsäure von der isomeren salicylschwefligen Säure liegt in dem Verhalten der ersten gegen Phosphorsuperchlorid. Wird die freie Säure oder ein Salz derselben mit Phosphorsuperchlorid

---

*) Da die salicylschweflige Säure und ihre Analogen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die organische Säure entstehen, so ist es möglich, dafs sich die Benzoschwefelsäure und ihre Analogen beim Erhitzen isomerisch in die erstere Classe umwandeln; wir konnten diese Umwandlung noch nicht beobachten.

gemischt, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung die folgende Reaction statt :

$$C_7H_6SO_5 + (PCl_5)_2 = C_7H_4SO_3Cl_2 + (ClH)_2 + (Cl_3PO)_2.$$

Erhitzt man das Chlorid $C_7H_4SO_3Cl_2$ im zugeschmolzenen Rohre mit noch 1 Mol. Phosphorsuperchlorid, so findet bei 150° etwa vollkommene Zerlegung statt. Bei dieser Reaction tritt *aller Schwefel* als *Chlorsulfuryl*, Cl_2SO_2, auf, und es entwickelt sich keine Spur von Chlorwasserstoff oder eines anderen Gases; sie findet statt nach der Gleichung :

$$C_7H_4SO_3Cl_2 + PCl_5 = \underset{\text{Chlorbenzoylchlorür.}}{C_7H_4Cl_2O} + Cl_2SO_2 + PCl_3$$

Um in dieser Beziehung keiner Täuschung unterworfen zu sein, haben wir uns durch besonderen Versuch von der völligen Abwesenheit von Phosphorchlorid in dem Phosphorsuperchlorid überzeugt. Anwendung eines gröfseren Ueberschusses von Phosphorsuperchlorid verändert die Reaction dahin, dafs das Chlorbenzoylchlorür in die Verbindung $Cl_4C_7H_4$ *), isomer der von Kolbe und Lautemann aus Chlorsalylchlorür erhaltenen, verwandelt wird. Bei sehr hoher Temperatur, gegen 180°, endlich wird durch Zersetzung eines Theiles des Chlorsulfuryls, ob durch Einwirkung der organischen Substanz oder des Phosphorchlorides ist uns nicht bekannt, Chlorschwefel erzeugt; ob in letzterem Falle auch Spuren von Chlorthionyl, Cl_2SO, entstehen, läfst sich nicht sicher nachweisen, jedenfalls liefert das Product der beschriebenen Reaction mit Wasser nur dann schweflige

---

*) Diese Verbindung ist eine auch bei — 5 bis 10° nicht krystallisirende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche; sie siedet bei 235° etwa. Mit Wasser oder Kalihydratlösung verändert sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; mit Wasser auf 150° im zugeschlossenen Rohre erhitzt liefert sie Chlorwasserstoff und Monochlorbenzoësäure, identisch mit der aus salicylschwefliger Säure erhaltenen.

Säure, wenn es sehr hoher Temperatur ausgesetzt worden war, und in diesem Falle ist auch stets Chlorschwefel vorhanden.

Das Verhalten der salicylschwefligen Säure, früher s. g. Sulfobenzoësäure, gegen überschüssiges Phosphorsuperchlorid war bis dahin noch nicht näher untersucht. Wird das von Limpricht und Uslar dargestellte Chlorid dieser Säure, $C_7H_4SO_3Cl_2$, mit noch 1 Mol. Phosphorsuperchlorid im zugeschmolzenen Rohre auf 140 bis 150° erhitzt, so zerfällt es damit *ohne alle Nebenproducte* nach folgender Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} SO \\ C_7H_4O \end{matrix} + PCl_5 = \frac{Cl_2SO}{Cl_2C_7H_4O} + Cl_3PO.$$

Unter 140° findet keine Einwirkung statt; eine höhere Temperatur übt keine Veränderung der Reaction aus, bei welcher keine Spur von Chlorsulfuryl oder von Phosphorchlorid auftritt; das durch Destillation des Productes dieser Reaction isolirte Chlorbenzoylchlorür ist vollkommen rein, es siedet bei etwa 230°, und giebt mit Wasser völlig reine Chlorbenzoësäure; Schmelzpunkt etwa 150°. War Phosphorsuperchlorid in gröfserem Ueberschufs angewandt, so wird ein Theil des Chlorbenzoylchlorürs in Form der Verbindung $Cl_4C_7H_4$ erhalten.

Die beschriebenen Reactionen characterisiren die neue Säure sehr gut, und werden, neben ihrer Eigenschaft eine zweibasische Säure zu sein, am besten durch folgende rationelle Formeln für die Säure und ihr Chlorid wiedergegeben :

$$O_3\left\{\begin{matrix} SO_2 \\ C_7H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right. \qquad \qquad \left.\begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\{\begin{matrix} SO_2 \\ C_7H_4 \end{matrix}.$$

Die Salze der Benzoschwefelsäure krystallisiren meistens, sind löslich in Wasser und zersetzen sich nicht beim Erhitzen auf 150° und darüber, oder beim Kochen ihrer wässerigen Lösung.

Das *Ammoniumsalz*, $\mathrm{C_7H_4(NH_4)_2S\Theta_5}$, krystallisirt in strahlig vereinigten luftbeständigen Nadeln.

Das *Kaliumsalz*, $\mathrm{C_7H_4K_2S\Theta_5}$, krystallisirt schwer. — Das *saure* Salz, $\mathrm{C_7H_4KHS\Theta_5}$, krystallisirt in luftbeständigen weifsen faserigen Massen, die aus langen, strahlig vereinigten Nadeln bestehen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Resultate :

Durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre gaben 0,4216 Grm. Substanz 0,1472 schwefelsaures Kalium, 0,7055 Grm. Substanz 0,6793 schwefelsaures Baryum.

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben 0,3405 Grm. Substanz 0,4355 Kohlensäure und 0,0654 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_3\begin{cases}\mathrm{S\Theta_2}\\\mathrm{C_7H_4}\\\mathrm{KH}\end{cases}$
Kohlenstoff	43,87	34,97
Wasserstoff	2,13	2,10
Kalium	15,70	16,32
Schwefel	13,19	13,32
Sauerstoff	—	33,39
		100,00.

Das *Natriumsalz*, $\mathrm{C_7H_4Na_2S\Theta_5}$, krystallisirt in besenförmig vereinigten Nadeln, die monoklinoëdrische Prismen zu sein scheinen.

Benzoschwefelsaures Baryum, $\mathrm{C_7H_4Ba_2S\Theta_5}$, krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in zu Gruppen vereinigten mikroscopischen Nadeln und bildet, in gröfserer Menge gesehen, eine weifse Masse. Es verliert im luftverdünnten Raume sehr allmälig 1 Mol. Krystallwasser, das übrige erst beim Erhitzen, verträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung und ist leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol.

Durch vorsichtiges Glühen an der Luft gaben 0,4166 Grm. Substanz 0,2498 schwefelsaures Baryum und durch Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,6500 Grm. Substanz 0,5073 Kohlensäure und 0,1382 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_3\begin{cases}S\Theta_2\\ C_7H_4,(\Theta H_2)_3\\ Ba_2\end{cases}$
Kohlenstoff	21,29	21,48
Wasserstoff	2,36	2,56
Baryum	35,26	35,03
Schwefel u. Sauerstoff	—	40,93
		100,00.

Von dem mehrere Tage im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrockneten Salze gaben 0,2736 Grm. 0,1702 schwefelsaures Baryum, entsprechend 36,57 pC. Baryum; die Formel $C_7H_4Ba_2S\Theta_5 + (\Theta H_2)_2$ verlangt 36,73 pC. Baryum.

Saures benzoschwefelsaures Baryum unterscheidet sich von dem isomeren Salz der salicylschwefligen Säure dadurch, dafs es in Wasser viel leichter löslich ist, als letzteres und anders krystallisirt. Es krystallisirt in wahrscheinlich rhombischen, häufig sechsseitigen Prismen mit gekrümmten Flächen, die meist kreuzweise verwachsen und selten gröfser als von 1 MM. Länge erhalten werden. Bei raschem Verdunsten der Lösung bildet das Salz einen rissigen, amorphen, durchsichtigen Ueberzug *).

Benzoschwefelsaures Blei, $C_7H_4Pb_2S\Theta_5$, ist sehr ähnlich dem isomeren salicylschwefligsaurem Blei. Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in zu kugelförmigen Massen vereinigten, häufig gekrümmten Nadeln, eine weifse Masse darstellend; bei 100° verliert es ein Viertheil seines Krystallwassers.

0,4371 Grm. des bei 40° getrockneten Salzes gaben 0,2958 schwefelsaures Blei, entsprechend 46,25 pC. Blei; die Formel $C_7H_4PbS\Theta_5 + 2(\Theta H_2)$ verlangt 46,77 pC. Blei. — 0,8306 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,5807 schwefelsaures

*) Die oft sehr grofsen Krystalle des sauren salicylschwefligsauren Baryums sind monoklinoëdrische Prismen oder Tafeln von ähnlichem Ansehen, wie die Krystalle des essigsauren Blei's.

Blei, und 0,3635 Grm. desselben 0,2599 Kohlensäure und 0,0500 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach d. Formel $\Theta_3\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ C_7H_4\\ Pb_2\end{matrix}\right. + 3$ aq.
Kohlenstoff	19,05	19,34
Wasserstoff	1,53	1,61
Blei	47,77	47,74
Schwefel u. Sauerstoff	—	31,31
		100,00.

Anhydrid der Benzoschwefelsäure. — Diese Verbindung kann in annähernd reinem Zustande gewonnen werden, wenn, wie oben beschrieben, Chlorbenzoyl, hier aber mit kleinem Ueberschufs von schwefelsaurem Silber, mit viel Sand gemengt, so lange bei 120 bis 130° digerirt wird, bis der Geruch nach Chlorbenzoyl fast ganz verschwunden ist. Die letzten Spuren von Chlorbenzoyl daraus zu entfernen ist indessen schwierig, da letzteres bei höherer Temperatur zersetzend auf das Anhydrid wirkt und eine ganz innige Mengung der Masse schwer erreicht wird. Entzieht man dem erhaltenen Gemenge von Chlorsilber und Anhydrid das letztere durch Digestion mit wasserfreiem Aether und destillirt aus der filtrirten ätherischen Lösung den Aether ab, so bleibt eine in der Kälte harte, in gelinder Wärme zur dicken Flüssigkeit schmelzende, amorphe Masse, die gewöhnlich blafs bräunlich gefärbt erscheint. Diese ist das Anhydrid $C_{14}H_{10}S\Theta_6$, welche Zusammensetzung wir allerdings nicht durch die Analyse bestätigt haben, die sich aber aus der Entstehungsweise und den Reactionen der Substanz sicher ergiebt.

Das Anhydrid löst sich in Wasser unter gelinder Erwärmung und Zersetzung; es bildet sich dabei Benzoësäure und Benzoschwefelsäure nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}S\Theta_6 + \Theta H_2 = \Theta\left\{\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right. + \Theta_3\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ C_7H_4\\ H_2\end{matrix}\right..$$

Wahrscheinlich gebührt also dem Anhydrid die rationelle Formel $\Theta_3\begin{cases}S\Theta_2\\ \Theta_7H_4\\ H, \Theta_7H_5\Theta.\end{cases}$ Die hierbei entstehende Benzoësäure ist die gewöhnliche, ihr Schmelzpunkt liegt bei 120,5 bis 121°, ihre heifse Lösung zeigt in hohem Grade die Eigenschaft, bei Vermeidung der Bewegung durch Abkühlung zuerst milchig trübe zu werden *). Das Baryumsalz dieser Benzoësäure krystallisirt in harten, sehr glänzenden rhombischen Tafeln, die in kaltem Wasser nicht viel schwerer löslich sind als in heifsem; 0,3925 desselben gaben 0,1865 kohlensaures Baryum, entsprechend 27,94 pC. Baryum; die Formel $\Theta_7H_5Ba\Theta_2 + (\Theta H_2)_3$ verlangt 28,13 pC. Baryum. Da die Krystallform des Baryumsalzes von gewöhnlicher Benzoësäure sich nirgend bestimmt, die Zusammensetzung aber zu $\Theta_7H_5Ba\Theta_2 + \Theta H_2$ angegeben findet, so haben wir das Baryumsalz der Benzoësäure untersucht, welche zu den im Vorliegenden beschriebenen Versuchen gedient hatte **). Wir fanden für dieses Baryumsalz Krystallform, Löslichkeit und Krystallwassergehalt völlig so, wie bei dem oben genannten Baryumsalz.

Wir haben oben angeführt, dafs bei Anwendung von überschüssigem Chlorbenzoyl bei Darstellung der Benzoschwefelsäure das eben beschriebene Anhydrid wieder zersetzt wird. Diese Zerlegung findet nach folgender Gleichung statt :

$$\Theta_3\begin{cases}S\Theta_2\\ \Theta_7H_4\\ H, \Theta_7H_5\Theta\end{cases} + (Cl\Theta_7H_5\Theta)_3 = \begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\begin{cases}S\Theta_2\\ \Theta_7H_4\end{cases} + ClH + \left(\Theta\begin{cases}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_7H_5\Theta\end{cases}\right)_2.$$

---

*) Diese Eigenschaft, von der schon Otto fand, dafs sie nicht der Salylsäure allein eigenthümlich sei, zeigt gewöhnliche Benzoësäure sehr schön, wenn nur verhütet wird, dafs am oberen Niveau der Flüssigkeit Krystalle entstehen.

**) Sie war als „Benzoësäure aus Harn“ bezogen worden.

Hierüber haben wir die Bildung von Chlorwasserstoff und dem Chloride, $\left.\begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\Theta_2\\ C_7H_4\end{matrix}$ direct nachgewiesen, und die des Benzoësäureanhydrides daraus geschlossen, dafs bei Zerlegung des Productes mit Wasser reichlich Benzoësäure gebildet wird. — Ein noch gröfserer Ueberschufs von Chlorbenzoyl zersetzt das Chlorid $\left.\begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\Theta_2\\ C_7H_4\end{matrix}$ unter Bildung von Chlorsulfuryl vollständig; die übrigen Producte dieser Zersetzung sind nicht untersucht, bei sehr hoher Temperatur tritt dann auch hier Chlorschwefel und vielleicht auch Chlorthionyl auf.

Chlorid der Benzoschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\Theta_2\\ C_7H_4\end{matrix}$. — Diese Verbindung unterscheidet die Benzoschwefelsäure im hohen Grade von der isomeren salicylschwefligen Säure. Man stellt sie entweder dar durch Erhitzen von schwefelsaurem Silber, 1 Mol., mit überschüssigem Chlorbenzoyl auf 150° und Reinigung des Productes durch Destillation, oder durch Behandlung von Benzoschwefelsäure oder einem Salze derselben mit Phosphorsuperchlorid, welche Reaction schon bei mittlerer Temperatur unter Erwärmung stattfindet.

Das Chlorid ist eine in der Kälte schwach, in der Wärme scharf riechende, dickflüssige Flüssigkeit, die gegen 300° *völlig ohne Zersetzung* überdestillirt; sie zersetzt sich mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur allmälig zu Benzoschwefelsäure und Chlorwasserstoff :

$$\left.\begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\Theta_2\\ C_7H_4\end{matrix} + (\Theta H_2)_2 = (ClH)_2 + \Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ C_7H_4\\ H_2\end{matrix}\right..$$

Die so erhaltene Benzoschwefelsäure ist identisch mit der oben beschriebenen und nicht verschieden nach der Darstellung des Chlorides.

0,2471 Grm. des Chlorides gaben 0,2874 Chlorsilber und 0,0047 metallisches Silber, entsprechend 29,40 pC. Chlor; die Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\right|\begin{matrix}S\Theta_2\\ \Theta_7H_4\end{matrix}$ verlangt 29,71 pC. Chlor.

Acetschwefelsäure, $\Theta_3\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ \Theta_2H_2\\ H_2\end{matrix}\right.$.

Die Darstellung dieser Säure geschieht in ganz analoger Weise, wie die der Benzoschwefelsäure; das Gemenge von schwefelsaurem Silber, 1 Mol., mit viel Glaspulver wird in einer weiten Glasröhre, deren Mündung schon verengt ist, mit 2 Mol. Chloracetyl übergossen und sorgfältig gemengt. Die Einwirkung beginnt sogleich unter Erwärmung, wefshalb man anfänglich abkühlen mufs. Das Rohr wird darauf zugeschmolzen und noch einige Zeit auf 120° erhitzt. Wenn die bei Beschreibung der Darstellung der Benzoschwefelsäure angeführten Vorsichtsmafsregeln eingehalten wurden, so erhält man neben Chlorsilber und Spuren von unverändertem Chloracetyl das Anhydrid der Acetschwefelsäure, als dem Anhydrid der Benzoschwefelsäure ähnliche Masse. Der Inhalt des Glasrohrs wird mit Wasser ausgezogen, aus der filtrirten Flüssigkeit Spuren von Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat bei niederer Temperatur völlig eingedampft und so oft wieder in etwas Wasser gelöst und wieder verdampft, bis alle Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure entfernt sind. — Die Entstehung der Acetschwefelsäure findet nach folgenden Formeln statt:

$$1.\quad \Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ Ag_2\end{matrix}\right. + (Cl\Theta_2H_3\Theta)_2 = \Theta_4H_6S\Theta_6 + (ClAg)_2.$$

$$2.\quad \Theta_4H_6\Theta_6 + \Theta H_2 = \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right. + \Theta_3\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ \Theta_2H_2\\ H_2\end{matrix}\right.$$

Die Acetschwefelsäure erhält man rein und farblos durch Abscheidung aus dem Bleisalze mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen bei niederer Temperatur, zuletzt im luftverdünnten

Raume, als zähe Flüssigkeit. Ihre concentrirte wässerige Lösung zersetzt sich allmälig beim Kochen nach der Formel :

$$C_2H_4SO_5 + OH_2 = SH_2O_4 + C_2H_4O_2.$$

Die Acetschwefelsäure ist eine zweibasische Säure, isomer mit glycolschwefliger Säure, mit der sie auch viel Aehnlichkeit besitzt. Sie unterscheidet sich aber von letzterer durch ihr Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid, womit sie als eines der Endproducte der Reaction Chlorsulfuryl liefert, in welcher Form *aller* Schwefel der Säure austritt. Diese Reaction ist :

$$1.\quad O_3\left\{\begin{matrix}SO_2\\C_2H_2\\H_2\end{matrix}\right. + (PCl_5)_2 = \begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO_2\\C_2H_2\end{matrix}\right. + Cl_3PO + (ClH)_2.$$

Das Chlorid $\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO_2\\C_2H_2\end{matrix}\right.$ ist eine farblose, über 150° unzersetzt destillirende Flüssigkeit, die mit Wasser wieder in Salzsäure und Acetschwefelsäure zerfällt.

$$2.\quad \begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO_2\\C_2H_2\end{matrix}\right. + PCl_5 = Cl_2SO_2 + \underset{\text{Chloracetylchlorür.}}{Cl_2C_2H_2O} + PCl_3.$$

Das Chloracetylchlorür wurde nachgewiesen durch Darstellung von Glycolsäure aus dem Producte der Zersetzung desselben mit Wasser, der Monochloressigsäure. — Ueberschufs von Phosphorsuperchlorid erzeugt aus dem Chloracetylchlorür eine farblose, eigenthümlich riechende, von Kalilauge nicht zersetzbare Flüssigkeit, die mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre bei 150° Chlorwasserstoff und Monochloressigsäure liefert, ohne Zweifel also die Verbindung $Cl_4C_2H_2$ sein wird.

Die Salze der Acetschwefelsäure gleichen denen der glycolschwefligen Säure, sind aber leichter löslich in Wasser.

Das *Kaliumsalz*, $C_2H_2K_2SO_5$, ist leicht löslich und krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in Nadeln und kurzen Prismen.

0,3465 Grm. des Salzes gaben 0,2598 schwefelsaures Kalium, 0,2264 Grm. desselben 0,0832 Kohlensäure und 0,0406 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach d. Formel $O_3\left\{\begin{matrix}SO_2\\C_2H_2\\K_2\end{matrix}\right. + OH_2$
Kohlenstoff	10,09	10,23
Wasserstoff	1,99	1,71
Kalium	33,71	33,44
Schwefel u. Sauerstoff . .	—	54,62
		100,00.

Das *Baryumsalz*, $C_2H_2Ba_2SO_5$, ist ziemlich schwer löslich; es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in kleinen harten Krystallen, geraden rhombischen Säulen mit einem verticalen Pinakoïd, so dafs die Krystalle oft hexagonal erscheinen.

Die Analyse des Salzes ergab aus 0,6080 Grm. Substanz 0,4796 schwefelsaures Baryum, entsprechend 46,26 pC. Baryum; die Formel $C_2H_2Ba_2SO_5 + OH_2$ verlangt 46,76 pC. Baryum.

Succinschwefelsäure, $O_4\left\{\begin{matrix}SO_2\\C_4H_3O\\H_3\end{matrix}\right.$.

Man erhält diese Säure in derselben Weise wie die Acetschwefelsäure; Chlorsuccinyl, $Cl_2C_4H_4O_2$, 1 Mol., wird allmälig mit schwefelsaurem Silber, 1 Mol., dem viel Glaspulver beigemischt war, gemengt und das Gemenge im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Das Product der Reaction ist ohne Zweifel das Anhydrid $C_4H_4SO_6$, wir haben dasselbe aber bis jetzt nicht isolirt, sondern den Inhalt des Rohres sofort mit Wasser ausgezogen. Die hier stattfindenden Reactionen sind folgende :

$$1.\quad \Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\Ag_2\end{matrix}\right. + Cl_2C_4H_4\Theta_2 = (ClAg)_2 + C_4H_4S\Theta_6.$$

$$2.\quad C_4H_4S\Theta_6 + \Theta H_2 = C_4H_6S\Theta_7.$$

Leider findet die letztere Reaction nur zum Theil statt, während ein grofser Theil des Anhydrides sich mit Wasser in Schwefelsäurehydrat und Bernsteinsäure zersetzt :

$$C_4H_4S\Theta_6 + (\Theta H_2)_2 = C_4H_6\Theta_4 + SH_2\Theta_4.$$

Durch die so entstehende Verunreinigung der Succinschwefelsäure in ihrer Lösung wird auch ihre Isolirung sehr erschwert. Als das beste Verfahren hierfür haben wir folgendes gefunden : die saure verdünnte Flüssigkeit wird mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber in kleinen Portionen versetzt, bis der Niederschlag anfängt gelblich zu erscheinen. Diese erste Fällung von Chlorsilber entsteht nur, wenn nicht alles Chlorsuccinyl zersetzt worden war. Sobald eine Probe des Filtrates durch weiteren Zusatz von salpetersaurem Silber eine gelbe, in Salpetersäure lösliche Fällung giebt, setzt man zum Filtrat so lange vorsichtig salpetersaures Silber, bis die Fällung anfängt weifs zu erscheinen, wo dann bei weiterem Zusatz von salpetersaurem Silber auch bernsteinsaures Silber gefällt werden würde, den gelben Niederschlag von succinschwefelsaurem Silber wascht man aus, zerlegt durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat unter der Luftpumpe ab. Sollte die dabei zurückbleibende Säure noch Bernsteinsäure enthalten, so mufs die fractionirte Fällung durch salpetersaures Silber nochmals wiederholt werden.

Die Succinschwefelsäure ist eine krystallinische, an der Luft zerfliefsliche Masse. Sie ist wenig beständig, ihre wässerige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen in der Wärme in Bernsteinsäure und Schwefelsäure. — Ihre Lösung fällt Chlorbaryum nach der Neutralisation mit Ammoniak, essigsaures Blei und salpetersaures Silber auch als freie Säure.

Ihre Salze haben die Zusammensetzung der isomeren äpfelschwefligen Säure.

Das *Silbersalz*, $C_4H_3Ag_3SO_7$, ist ein lebhaft gelber, amorpher Niederschlag, der sich leicht beim Erwärmen oder am Lichte schwärzt, anfangs grün färbt. Es löst sich in Ammoniak und in nicht zu verdünnter Salpetersäure leicht auf.

Die Analyse des im luftverdünnten Raume lange Zeit getrockneten Salzes lieferte von 0,4140 Grm. Substanz 0,3413 Chlorsilber, 0,0019 metallisches Silber und 0,1759 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $O_4\left\{\begin{array}{l}SO_2\\C_4H_3O\\Ag_3\end{array}\right.$
Silber	62,50	62,41
Schwefel	5,83	6,16

Die im Vorigen mitgetheilte Untersuchung entscheidet sicher, dafs ganz allgemein für jede organische Säure, der eine der schwefligen Säure sich anschliefsende, früher s. g. Sulfosäure entspricht, es auch eine dieser isomere, der Schwefelsäure in der besprochenen Weise sich anschliefsende Säure geben wird. Die leichte Zersetzbarkeit der der Schwefelsäure sich anschliefsenden Säuren und zwar durch Wasser zu Schwefelsäure und der organischen Säure, von der ausgehend sie dargestellt worden, oder durch Phosphorsuperchlorid im Ueberschufs, wo aller Schwefel als Chlorsulfuryl abgegeben wird, empfiehlt die von uns im Vorigen gewählten rationellen Formeln und Nomenclatur. Die von dem Einen von uns schon früher für die an die schweflige Säure sich anschliefsenden Säuren aufgestellten rationellen Formeln und Benennung werden durch die Existenz der hier beschriebenen neuen Körperklasse völlig sicher gestellt.

Es ist aber ferner dem Mitgetheilten zufolge wohl kaum mehr zu zweifeln, dafs nicht blofs die Schwefelsäure, son-

dern auch andere, vielleicht alle mehrbasischen unorganischen Säuren ähnliche neue Körperklassen bilden können, wie wir sie für die Schwefelsäure hier beschrieben haben. — Die Reaction der Entstehung dieser Körper wird allgemein sein : *Bildung eines Doppelanhydrides* durch Einwirkung von einem Chloride eines Säureradicales auf das Salz einer mehrbasischen Säure, und *Verwandlung dieses Anhydrides in ein Hydrat*, entweder durch blofse Aufnahme der Elemente von Wasser, wie bei der Succinschwefelsäure, oder durch doppelte Umlegung mit den Elementen des Wassers, wie bei der Benzoschwefelsäure.

Wir haben einige Versuche angestellt, um diese *Allgemeinheit* der von uns aufgefundenen Reaction zu prüfen, müssen uns aber hier auf eine vorläufige Mittheilung beschränken, da die Untersuchung, deren Fortsetzung wir in nächster Zeit beabsichtigen, unterbrochen werden mufste.

Phosphorsaures Silber wird von Chloracetyl heftig angegriffen, so dafs die Mengung sehr behutsam und unter Abkühlung geschehen mufs. Bringt man nach beendigter Reaction die Masse in Wasser, so lösen sich darin Essigsäure, Phosphorsäure und eine neue Säure. Letztere haben wir isolirt durch vorsichtiges Abdampfen der vom Chlorsilber filtrirten Flüssigkeit, bis Chlorwasserstoff und Essigsäure entfernt waren, und Neutralisation der Lösung des Rückstandes mit kohlensaurem Kalk. Die durch Kalkmilch schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde vom phosphorsauren Kalk filtrirt, durch Kohlensäure der überschüssige Kalk gefällt und bei niederer Temperatur auf ein kleines Volum verdampft. — Durch Fällung der Lösung dieses Calciumsalzes durch *nicht überschüssiges* essigsaures Blei und Zerlegung des mit kaltem Wasser gewaschenen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff erhält man die freie

Acetphosphorsäure, welche beim Eindampfen ihrer Lösung im luftverdünnten Raume als zähe Flüssigkeit zurückbleibt. Sie zerlegt sich beim Kochen ihrer wässerigen Lösung unter Bildung von gewöhnlicher Phosphorsäure und Essigsäure, worauf es ohne Zweifel beruht, dafs wir nur eine sehr kleine Menge reiner Säure erhielten.

Das *Calcium*- und *Baryumsalz* sind leicht löslich in Wasser. Das Calciumsalz krystallisirt in schönen, luftbeständigen, strahlig vereinigten Nadeln und Säulchen mit Krystallwasser. Bei gelindem Erwärmen verwittert es ohne Zersetzung zu einem weifsen Pulver, beim Erhitzen in der Flamme entzündet es sich und brennt mit blauer Flamme, eine in der Hitze geschmolzene, phosphorsauren Kalk haltenden kohlige Masse zurücklassend.

Die Analyse dieses Calciumsalzes gab aus 0,4982 Grm. Substanz 0,2446 schwefelsauren Kalk und 0,2063 pyrophosphorsaure Magnesia.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4H_7Ca_2P\Theta_7 + (\Theta H_2)_2$
Phosphor	11,56	11,32
Calcium	14,44	14,60

Wenn sich durch unsere weitere Untersuchung diese Zusammensetzung sicher stellt, so wird die Säure

Diacetphosphorsäure, $\Theta_4\left\{\begin{matrix}P\Theta \\ (\Theta_2H_3\Theta)_2H_3\end{matrix}\right.$, sein; über die Reaction ihrer Entstehung kann natürlich jetzt noch kein sicherer Schlufs gezogen werden.

Die Untersuchung gemengter Anhydride *organischer* Säuren *allein* in der im Vorigen angedeuteten Richtung bietet noch dadurch ein besonderes Interesse, dafs dadurch vielleicht synthetische Bildungen complicirt zusammengesetzter organischer Körper erreicht werden können. So würde die etwa darstellbare Acetoxalsäure, $\Theta_3\left\{\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2 \\ \Theta_2H_2, H_2\end{matrix}\right.$, vielleicht in die heterologe Reihe der Maleïnsäure gehören u. s. w.

Oxalsaures Silber wird von Chloracetyl explosionsartig zersetzt, mischt man aber das Chloracetyl mit seinem mehrfachen Volum reinen Aethers und bringt es so zu dem unter Aether befindlichen oxalsauren Silber, so findet, wenn eine Steigerung der Temperatur verhütet wird, gar keine Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd statt; nach einigen Tagen ist das Chloracetyl zersetzt, und die vom entstandenen Chlorsilber und überschüssigem oxalsaurem Silber abfiltrirte ätherische Lösung läfst beim Verdunsten des Aethers einen krystallinischen Rückstand, der nur zum kleinen Theil aus Oxalsäure besteht; in Wasser gelöst giebt die Lösung beim Verdampfen Essigsäure ab, und der trockene Rückstand liefert durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk neben oxalsaurem Calcium ein lösliches Kalksalz.

Aehnliche Erscheinungen wie die oben angeführten bietet das Product der Einwirkung von Chloracetyl auf bernsteinsaures Silber dar.

Ueber die Isomerie der Aldehyde mit den Oxyden mehräquivalentiger Alkoholradicale;

von *L. Carius.*

In einer kürzlich in diesen Annalen mitgetheilten theoretischen Betrachtung *) habe ich die Annahme gemacht, die Verschiedenheit des Aldehydes der Essigsäure und des Aethylenoxydes beruhe nur auf physikalischen Beziehungen dieser beiden Verbindnngen; sie seien, wie ich diefs bezeich-

*) Diese Annalen CXXX, 237.

nete, „*physikalisch* oder *chemisch-physikalisch isomere*“ *), nicht aber, wie man bisher allgemein annahm, metamere Verbindungen. Als ein besonderes Merkmal der physikalischen Isomerie habe ich ebenda bezeichnet, dafs solche Körper sich auf physikalischem Wege oder durch einfache chemische Reactionen in einander überführen lassen müfsten; eine Eigenschaft, die wirklich metamere Körper gewifs nicht besitzen werden. Die im Folgenden beschriebenen Thatsachen beweisen vollkommen, dafs Aldehyd und Aethylenoxyd in diesem von mir vermutheten Verhältnifs stehen, indem sie durch sehr einfache Reactionen und ohne alle Nebenproducte *in einander übergeführt* werden können.

Aethylenbromür **), welches bekanntlich durch Behandlung mit Salzen die Aether des zweisäurigen Aethylenalkohols liefert, zersetzt sich mit Wasser bei 150 bis 160° im zugeschmolzenen Rohre vollständig in Aldehyd, der zum Theil

---

*) In einer „*Ueber die chemischen Beziehungen der s. g. Alkoholradicale*“ (diese Annalen CXXIX, 243) überschriebenen Mittheilung hat Schorlemmer Versuche mitgetheilt, die zum Zwecke haben, die *nur physikalische* Isomerie der beiden Klassen von Kohlenwasserstoffen G_4H_{2n+2} nachzuweisen. Ich mufs daran erinnern, dafs ich schon vor fast einem Jahre (diese Annalen CXXVI, 214) diese Ansicht ausgesprochen, zum Theil durch Versuche bestätigt, zum Theil das eigenthümliche Verhalten der s. g. freien Alkoholradicale, welches Schorlemmer neuerdings wahrscheinlich gemacht und Schoyen nachgewiesen hat, vorhergesagt und weitere Mittheilungen darüber angekündigt habe. Schorlemmer hat also wenigstens versäumt, meine Abhandlung zu citiren. — Ferner mufs ich hervorheben, dafs Bezeichnung wie Begriff *physikalische Isomerie nicht*, wie Schorlemmer glaubt, zuerst von Wurtz, sondern von mir in der genannten Abhandlung gebraucht sind, und zwar auch für die ebengenannten Kohlenwasserstoffe; die Mittheilung von Wurtz, worin er sich derselben bedient, ist vier Wochen später erschienen, als die meinige.

**) Die Reinheit des hier benutzten Aethylenbromürs war durch Prüfung der Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften völlig sicher gestellt.

freilich als eine dem Aldehydharz gleichende harzartige Masse abgeschieden wird, und Bromwasserstoff :

$$Br_2C_2H_4 + OH_2 = (BrH)_2 + OC_2H_4$$
Aldehyd.

Die Nachweisung des Aldehydes gelang sehr gut auf folgende Weise : die in dem Rohre enthaltene wässerige Flüssigkeit wurde in einem Destillationskolben mit $^1/_5$ ihres Volumens Aether längere Zeit geschüttelt, und mit diesem zusammen der Aldehyd abdestillirt, das Destillat durch Chlorcalcium entwässert und der Aldehyd als Aldehydammoniak abgeschieden. — Das so erhaltene Aldehydammoniak zeigte die Krystallform, das Verhalten gegen salpetersaures Silber, schweflige Säure, verdünnte Schwefelsäure und Kalihydratlösung wie das gewöhnliche Aldehydammoniak, und gab bei einer Stickstoffbestimmung durch Glühen mit Natronkalk 22,5 pC. Stickstoff, die Formel C_2H_4O, NH_3 verlangt 22,95 pC.

Aufser Aldehyd, Bromwasserstoff und dem harzartigen Körper treten keine anderen Verbindungen bei der Reaction auf.

Ich vermuthete, dafs die Bildung des Harzes, wodurch ein sehr beträchtlicher Verlust an Aldehyd entsteht, auf einer Einwirkung der grofsen Menge freier Bromwasserstoffsäure auf den Aldehyd beruhe. Das Aethylenbromür mit alkalischen Flüssigkeiten zu erhitzen, erschien wegen der möglichen Bildung von Vinylbromür nicht zweckmäfsig. Dagegen hielt ich für wahrscheinlich, dafs bei Anwendung von Alkohol statt Wasser der Bromwasserstoff durch Bildung von Bromäthyl sofort unschädlich gemacht würde. Die hierbei etwa stattfindende Bildung von Acetal würde kein Nachtheil sein, da es sich so leicht von dem isomeren Diäthyläthylenoxyd unterscheiden läfst. — Der Versuch hat diese Voraussetzung völlig bestätigt.

Erhitzt man Bromäthylen mit dem 2- bis 3fachen Volum absoluten Alkohols mehrere Stunden auf 150 bis 170°, so

trennt sich beim Erkalten der Inhalt des zugeschmolzenen Rohres in zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere ist eine wässerige Lösung des überschüssigen Alkohols, von Aldehyd und Spuren von Bromwasserstoff; die untere ist ein Gemisch von Bromäthyl, Aldehyd, Aethyläther und Alkohol. Harzartige Substanzen oder überhaupt andere Producte als die genannten bilden sich durchaus nicht. Wendet man mehr Alkohol an, als eben angegeben wurde, so wird dagegen ein Theil des Aldehydes in Acetal übergeführt. Die Reactionen sind :

$$1.\quad Br_2\Theta_2H_4 + \left(\Theta\begin{cases}\Theta_2H_5\\H\end{cases}\right)_2 = (BrH)_2 + \Theta\Theta_2H_4 + \Theta\begin{cases}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{cases},$$

$$2.\quad BrH + \Theta\begin{cases}\Theta_2H_5\\H\end{cases} = Br\Theta_2H_5 + \Theta H_2.$$

Die dritte Reaction ist die schon von Geuther nachgewiesene Bildung von Acetal durch Einwirkung von Aldehyd auf Aethylalkohol :

$$\Theta\Theta_2H_4 + \left(\Theta\begin{cases}\Theta_2H_5\\H\end{cases}\right)_2 = \Theta_2\begin{cases}\Theta_2H_4\\(\Theta_2H_5)_2\end{cases} + \Theta H_2.$$

Um die genannten Producte nachzuweisen, wurde der ganze Inhalt der Röhre der Destillation unterworfen.

Es gelang dabei nicht, den Aldehyd im reinen Zustande von Bromäthyl und Aether abzutrennen, wefshalb alles unter 50⁰ Ueberdestillirende nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und nochmaliger Destillation mit Ammoniak gesättigt wurde. Es schied sich bei mehrtägigem Stehen eine reichliche schöne Krystallisation von Aldehydammoniak aus, dessen Identität mit dem bekannten in derselben Weise, wie oben angegeben, nachgewiesen wurde. Die Menge von Aldehyd, die bei dieser Reaction gewonnen wird, ist so erheblich, dafs sich schon daraus ergiebt, dafs die Bildung desselben ohne Nebenproducte stattfindet. Ein Theil des Aldehydammoniaks bleibt gelöst und läfst sich nur durch Verdunsten des Aethers und Bromäthyls im Strom trockener Luft gewinnen. Eine Ver-

unreinigung des Aldehydammoniaks durch bromwasserstoffsaures Aethylamin findet bei der angegebenen Operation nicht statt, wenn man nur die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit bei sehr niederer Temperatur stehen läfst.

Nach dem Abdestilliren des Aldehydes mit Bromäthyl und Aether wurde der Rest mit concentrirter Chlorcalciumlösung gemischt, die ausgeschiedene Flüssigkeit nochmals mit Chlorcalciumlösung gewaschen, getrocknet und destillirt. Es wurde so eine kleine Menge einer bei 104° siedenden, brennbaren Flüssigkeit erhalten, die leichter als Wasser und darin etwas löslich war; Eigenschaften, die die Flüssigkeit in diesem Falle wohl sicher als das bekannte Acetal characterisiren. — Aldehyd, Acetal, Bromäthyl, Aether und Wasser waren hier die einzigen Producte, welche gebildet worden, und es fand sich keine nachweisbare Spur von Aethylenoxyd oder Diäthyläthylenoxyd.

Nachdem somit nachgewiesen war, dafs das Aethylenbromür, welches man bisher für *chemisch* durchaus verschieden vom Aldehydenbromür hielt, dieselben Producte der Reaction unter nur sehr wenig verschiedenen Umständen, erhöhter Temperatur, liefern kann, wie letzteres, schien es mir fast sicher, dafs *einfach-gebromtes Bromäthyl* sich ebenso verhalten würde. Das zum Zwecke der Prüfung dieser Vermuthung durch Einwirkung von Brom auf Bromäthyl dargestellte und sorgfältig gereinigte gebromte Bromäthyl wurde mit Alkohol und bei einem zweiten Versuche mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre in der oben für Aethylenbromür angegebenen Weise erhitzt, und dadurch *dieselben Resultate* erhalten, wie sie oben für das Bromäthyl beschrieben worden sind. Nur scheint es, als ob einfach-gebromtes Bromäthyl sich noch leichter in der erwähnten Weise unter Bildung von Aldehyd und Bromwasserstoff zersetze.

Ferner schien mir nach den mitgetheilten Resultaten

kein Zweifel, dafs es gelingen würde, auf physikalischem Wege das *Aldehydenbromür* in Aethylenbromür zu verwandeln. Ich habe daher Aldehydenbromür in der von Wurtz und Frapolli angegebenen Weise dargestellt, indem ich dabei eine gewogene Menge reinen Aldehydes als Dampf auf die gerade zugehörige Menge Phosphorsuperbromid leitete, das in einem stark abgekühlten Gefäfse enthalten war. Das erhaltene Gemisch von Aldehydenbromür und Phosphoroxybromid wurde im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang auf 180° etwa erhitzt. Das Product war wie vor dem Erhitzen eine klare Flüssigkeit. Beim Oeffnen des Rohres entwich kein Gas; durch Eingiefsen der Flüssigkeit in Wasser und Abwaschen der nach Zersetzung des Phosphoroxybromides rückständigen Flüssigkeit mit verdünnter Kalilösung, Trocknen und Destilliren wurde eine reichliche Menge einer bei 130 bis 131° siedenden Flüssigkeit erhalten. Diese Flüssigkeit besafs alle Eigenschaften des gewöhnlichen, aus Aethylen dargestellten Aethylenbromürs, abgesehen von der kleinen Differenz im Siedepunkte (Aethylenbromür siedet bei 132°), und dafs sie selbst bei — 5° nicht fest wurde. Beide Verschiedenheiten glaube ich aber nicht als auf einer Isomerie des von mir erhaltenen Productes und des Aethylenbromürs beruhend annehmen zu dürfen; sie haben ihren Grund wahrscheinlicher in spurenweiser Verunreinigung der von mir erhaltenen Flüssigkeit, so dafs bei Darstellung gröfserer Mengen derselben wohl ein in allen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Aethylenbromür völlig identisches Product gewonnen werden wird.

Die Analyse des von mir erhaltenen Productes ergab 85,21 pC. Brom, die Formel $Br_2 Є_2 H_4$ verlangt 85,09 pC. Die Dampfdichte der Flüssigkeit wurde nach der Methode von Gay-Lussac zu 6,62 gefunden, während die Formel $Br_2 Є_2 H_4$ 6,51 verlangt.

Die Flüssigkeit blieb völlig unverändert bei stundenlangem Erwärmen auf 80 bis 100° im Destillationsgefäfse; einen Theil derselben habe ich benutzt, um sie durch Behandlung mit essigsaurem Kalium und Essigsäure in essigsaures Aethylen zu verwandeln, welches vollkommen gelang.

Es ist wohl kaum anzunehmen, dafs bei dem zuletzt beschriebenen Versuche die Gegenwart des Phosphoroxybromides wesentlich ist, da es keine chemische Veränderung hervorbrachte. Es ist daher diese Umwandlung nur Folge der *hohen Temperatur* und des *hohen Druckes*, den der Dampf der Flüssigkeit ausübte. Wahrscheinlich beruht sie auf einem Näherrücken der Atome, indem ich mir die Ursache der Verschiedenheit von Aldehydenbromür und Aethylenbromür als in *chemisch-physikalischer Isomerie*, in einer verschiedenen physikalischen Aggregation einzelner Atome, z. B. von Br_2 zu G_2H_4, begründet denke. Ebenso kann diese Verwandlung aber natürlich auch auf der Aenderung anderer physikalischer Zustände der Atome im *Molecul* des Aldehydenbromürs beruhen, worüber physikalische Untersuchungen entscheiden müssen.

Es wäre denkbar, dafs Aldehyd und Aethylenoxyd oder Aldehydenbromür und Aethylenbromür nur physikalisch, nicht chemisch-physikalisch isomer wären, dafs also ihre Verschiedenheit allein in einer verschiedenen Aggregation der *Molecule* beruhe. Es scheint mir diefs nicht wahrscheinlich, da eine wirklich *chemische* Verschiedenheit der beiden Reihen isomerer Verbindungen, des Aldehydes einerseits und des Aethylenoxydes andererseits, stattfindet.

Es liegt den Erfahrungen zufolge kein Grund gegen die Annahme vor, dafs die hier mitgetheilten Resultate nicht direct oder mit unwesentlichen Abänderungen für andere

verwandte Körperklassen Anwendung finden. Man wird daher im Stande sein, von dem Benzaldehyd ausgehend den zweisäurigen Alkohol der Benzoësäurereihe darzustellen, dessen sogenannter einfacher Aether chemisch-physikalisch isomer mit dem Benzaldehyd ist u. s. w. Eben so ist der *Keton* der Essigsäure chemisch-physikalisch isomer mit dem Methyläther des Aethallylalkohols, $\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3'\\CH_3\end{matrix}\right.$, welche Beispiele wohl genügen werden, um den aufserordentlichen Umfang der hierher gehörigen Beziehungen zu veranschaulichen. — Ich bin mit der Ausdehnung der durch die vorliegende Notiz angekündigten Untersuchung beschäftigt.

Untersuchung über die Yttererde;

von *O. Popp.*

Die folgende Untersuchung über die Yttererde *), welche ich auf Anregung des Herrn Prof. Wöhler und in dessen Laboratorium ausführte **), unternahm ich ursprünglich in der Absicht, eine radicale Trennung der drei Mosander'schen Basen : des Yttrium-, Terbium- und Erbiumoxyds, zu ermöglichen und ihr Verhalten kennen zu lernen. Ich wurde jedoch dieser Aufgabe durch die Resultate meiner Untersuchung enthoben, indem daraus hervorgeht, dafs Terbin- und Erbinerde nicht existiren.

Gleichzeitig mit der Entdeckung und Aufstellung der drei Basen als selbstständiger, noch nicht bekannter Oxyde

*) Ausführlich in meiner Inaugural-Dissertation, Göttingen 1864, veröffentlicht.

**) Die ansehnliche Menge Yttererde, die zu diesen Versuchen diente, verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Berlin in Lund. *W.*

von Mosander 1843 *), wurden von demselben mehrere Methoden angegeben, wonach eine annähernde Trennung der Oxyde bewirkt werden sollte **).

Sämmtliche Methoden, welche bekanntlich darauf beruhen, dafs Lösungen der Yttererde partiell mit Ammoniak gefällt werden, oder das Oxalat derselben fractionirt mit Säuren behandelt wird, oder eine Lösung der Yttererde angesäuert mit oxalsaurem Kali versetzt wird, habe ich experimental geprüft und habe allerdings wie Mosander gefunden, dafs sich die so lange für rein gehaltene Yttererde in einen tief gelb gefärbten und einen weniger gefärbten Antheil zerlegen lasse, dafs aber eine scharfe Trennung nach einer der angeführten Methoden nicht möglich ist, im günstigsten Fall, bei wiederholt fortgesetzter partieller Behandlung, nur eine approximative Scheidung erzielt werden kann.

Die ersten Fractionen der partiellen Fällung gaben geglüht reine Oxyde von tiefgelber Farbe: die Mosander'sche Erbinerde; die mittleren Fällungen waren stets weniger intensiv gefärbt, sie entsprechen der Terbinerde Mosander's; diese liefsen sich jedoch stets in ein stärker gefärbtes Oxyd, welches mit den zuerst erhaltenen Fällungen übereinstimmend war, und ein weniger gefärbtes Oxyd zerlegen, so dafs die Terbinerde als ein Gemische der Erbinerde mit Yttererde anzusehen war. Die zuletzt resultirenden Fractionen, welche das Mosander'sche Yttriumoxyd repräsentirten, waren jedoch nie reine Oxyde, sondern enthielten stets basische Salze, Alkali und Kalk, welche Beimengungen in der grofsen Tendenz der Yttererde begründet sind, Alkalien und Erdalkalien aus den Lösungen mitzufällen; es können letztere Beimengungen nur durch Umfällung aus kohlensäurefreiem Ammoniak

*) The Lond., Edinb. and Dublin Phil. Mag. October 1843.

**) Ebendaselbst.

entfernt werden. Aus diesem Alkali- und Kalkgehalt ist auch das Verhalten des Mosander'schen Yttriumoxyds erklärlich : dafs es von rein weifser Farbe sei und das daraus resultirende Sulfat an der Luft ganz verwittere. Reines Yttriumoxyd ist jedoch nie rein weifs, sondern besitzt eine schwach gelblich-weifse Farbe, sowie das daraus erhaltene Sulfat an der Luft nicht fatiscirt.

Zu ähnlichen Resultaten war Berlin schon 1860 *) gekommen, zu deren Kenntnifs ich leider erst gelangte, nachdem ich bereits meine Untersuchung beendet hatte. Aus seinen Versuchen sah auch er sich zu dem Schlufs veranlafst, die Terbinerde als ein Gemisch der Ytter- und Erbinerde anzusehen, welche sich in diese beiden zerlegen lasse.

Ist nun die Alternative : „mufs die Erbinerde als ein selbstständiges Oxyd, als das Oxyd eines neuen noch nicht bekannten Metalls angesehen werden, oder ist es ein Oxyd eines schon bekannten Metalls, welches von der Bereitungsweise her bei der Yttererde zurückgeblieben ist", so konnte ich diese Frage erst dann sicher entscheiden, als ich vergleichende Versuche mit den Ceritoxyden selbst anstellte und ihr Verhalten kennen lernte, und es war mir dann leicht, die Identität der Erbinerde mit den Ceritoxyden mit aller Entschiedenheit festzustellen.

Die Erkennung des Cers geschah an den bekannten Cerreactionen, besonders an der Bildung des gelben unter Ceroxydoxydul bekannten Niederschlags, bei Behandlung der mit Aetzkali versetzten Lösungen mit Chlor; als besonders characteristisch für Cerverbindungen habe ich gefunden, dafs, wenn man eine Cersalzlösung mit essigsaurem Natron ver-

*) Förhandlinger med de Skandinavisk Naturforskeres attonde Möde i Kjöbenhavn 1860.

setzt, dann im Ueberschufs Chlor hineinleitet und nun erhitzt, ein gelblicher Niederschlag sich ausscheidet, welcher dem Ceroxydoxydul sehr ähnlich sieht, den ich aber für ein Superoxyd halte, wofür die Bildungsweise, sowie das ganze übrige Verhalten durchaus zu sprechen scheint. Dieses Verhalten zeigten stets die ersten Fractionen der partiellen Fällung, also die Erbinerde; nur trat die Reaction nicht so intensiv auf, wie bei Anwendung reiner Cerverbindungen.

Die Gegenwart des Didyms erkannte ich an den bekannten Spectrallinien. Wenn ich auch nie das ganze von Erdmann *) beobachtete Spectrum erhielt, so waren doch stets die characteristischen zwei Gladstone'schen Linien erkennbar, welche noch in sehr verdünnten Didymlösungen sichtbar sind.

Das Vorkommen der Ceritoxyde bei der Yttererde ist erklärlich aus der Unvollkommenheit der Trennungsmethode mittelst schwefelsaurem Kali. Die Unlöslichkeit des Cer-Didymdoppelsulfats ist keineswegs eine absolute, sondern von Temperaturverhältnissen, Concentrations- und Neutralitätszuständen abhängig, und es können bei Nichteinhaltung der nöthigen Cautelen bemerkbare Mengen der Ceritoxyde bei der Yttererde zurückbleiben; andererseits sind, in Betracht der grofsen Farbenintensität des Didym- und Ceroxyds, schon minimale Mengen derselben hinreichend, um Farbe und Eigenschaften der Yttererde zu verändern.

Das Resumé meiner hierauf bezüglichen Resultate ist nun ; „die Terbin- und Erbinerde sind keine selbstständigen Oxyde oder Oxyde neuer noch nicht bekannter Metalle, sondern mit den Ceritoxyden, dem Ceroxyd und Didymoxyd

---

*) Journal für practische Chemie LXXXV, 395.

identisch *); das **Mosander**'sche Yttriumoxyd ist ein alkali- und kalkhaltiges Yttriumoxyd". Die Elemente: Terbium und Erbium, welche ohnehin schon immer eine nur sehr zweifelhafte Stellung im System einnahmen, sind sonach aus der Reihe der Elemente zu streichen.

Es war nun meine weitere Aufgabe, eine Methode aufzufinden, die Yttererde rein darzustellen, resp. von ihren Trabanten scharf zu trennen. Ich habe auch eine solche gefunden; sie gründet sich auf das Verhalten der Yttererde und der Ceritoxyde zu kohlensaurem Baryt, wodurch Yttererde nicht, Ceroxyd und Didymoxyd schon in der Kälte vollständig gefällt werden.

Bedingung ist hierbei die vollständige Ueberführung des Cers in Ceroxyd (Ce^2O^3), da Ceroxydul durch kohlensauren Baryt nicht gefällt wird **).

Die auf diese Weise durch kohlensauren Baryt von den begleitenden Oxyden befreite Yttererde ist frisch gefällt eine dem Thonerdehydrat täuschend ähnliche kleisterartige Masse, von rein weifser Farbe, ohne jeden Stich ins Röthliche; nimmt sie beim Eintrocknen auf dem Filter diese Farbe an, so enthält sie Ceroxyd. Geglüht stellt sie ein schweres, gelblichweifses Pulver dar; ist dieses rein weifs, so enthält sie Alkali und Kalk. Das Yttererdehydrat entsprach annähernd der Formel: YO, 2 HO.

Die Yttererde ist eine starke Base, sie treibt aus Ammoniaksalzen beim Kochen Ammoniak aus. Sie zeigt überhaupt in ihren Verbindungsverhältnissen viel Analogieen mit der

---

*) Ich habe absichtlich bis jetzt das Lanthanoxyd, als ein zu den Ceritoxyden gehörendes Oxyd, unerwähnt gelassen, da meine Untersuchung die Existenz desselben als sehr problematisch erscheinen läfst, und hoffe ich später hierüber etwas Bestimmteres mittheilen zu können.

**) Das Specielle der Ausführung: Inaugural-Dissertation S. 24 bis 25.

Magnesia, wefshalb ich ihr den ursprünglich von Ekeberg gegebenen Namen : Yttria, wiedergegeben habe, um hierdurch gleichsam einen Ausdruck für diese Analogieen zu bieten.

Die Yttriasalze besitzen alle im krystallisirten wasserhaltigen Zustande eine ausgesprochen lichtrosenrothe Farbe, die ihnen durchaus eigenthümlich ist, und weder von Mangan noch von Didym herrührt; durch Entwässern verlieren sie diese Farbe. Ihr süfszusammenziehender Geschmack ist bereits bekannt. Characteristisch für die Yttriasalze ist ferner, dafs Lösungen derselben, zwischen das Prisma eines Spectroscops und eine stark leuchtende Gasflamme gebracht, fünf schwarze Linien zeigen, die von den ähnlichen Spectrallinien des Didyms nach der Zahl, Lage und Intensität durchaus verschieden sind, und nicht von einem etwaigen Didymgehalt herrühren. Interessant ist, dafs von diesen fünf Linien eine im tiefen Violett, die andere im äufsersten Roth liegt und so das Lichtspectrum fast begrenzen.

Fig. 4 auf Tafel I giebt ein ungefähres Bild dieses Spectrums und ist die Zeichnung das Mittel mehrerer Beobachtungen *). Die Linie *c*, welche im Grün auf 130° der Bunsen'schen Scala liegt, ist die stärkste; die Uebrigen, besonders die Linie *e* im äufsersten Roth, sind weniger intensiv und in sehr verdünnten Lösungen schwer erkennbar. Von dem Didymspectrum unterscheidet sich das Yttriumspectrum sofort durch das Fehlen der starken und ungemein breiten Linie in Gelb, welche noch in sehr verdünnten Lösungen sichtbar ist.

Das Aequivalentgewicht der Yttria ist schon von Berzelius bestimmt und als solches die Zahl 40 festgestellt. Da Berzelius hierzu nur das gemengte, Ceroxyde resp.

*) Ich mufs noch bemerken, dafs ich bei meinen wiederholten Beobachtungen die Scala stets auf die Natriumlinie eingestellt habe.

alkali- und kalkhaltiges Oxyd angewandt haben kann, so habe ich die Aequivalentgewichtsbestimmung des reinen Oxyds ausgeführt. Ich wandte hierzu das Sulfat an, welches sich beim Kochen der Yttriumsulfatlösung ausscheidet, wie dieses Berzelius bei der Bestimmung des Thoriums gethan hat.

Die Berechnung geschah aus dem Verhältnifs der Schwefelsäure zur Yttria unter der Voraussetzung, und alle Verhältnisse sprechen durchaus dafür, dafs das Sulfat nach gleichen Aequivalenten zusammengesetzt ist.

Die Fällung der Yttria geschah mittelst sublimirter Oxalsäure unter nachträglicher Neutralisation der freiwerdenden Säure mit Ammoniak, 12stündigem Sedimentiren und starkem Glühen des Oxalats. Die Fällung mittelst Alkali oder Ammoniak schien mir weniger exact, wegen des unvermeidlichen Eingehens basischer Salze und von Alkali in den Niederschlag, welches letztere sich nicht vollständig durch blofses Auswaschen entfernen läfst; das Aequivalentgewicht würde hiernach zu hoch ausgefallen sein. Aus demselben Grunde durfte ich mich auch nicht blofs umkrystallisirter Oxalsäure bedienen; es würde hierbei ein Fehler aus der Combination zweier Fehler resultiren, indem dem bezüglichen Alkali- und Kalkgehalt sich noch eine entsprechende Menge Kohlensäure addiren würde. Die Schwefelsäure des Sulfats fällte ich zwar aus heifser Lösung, brauchte jedoch hierbei die Vorsicht, die Fällung mit der darüber befindlichen Flüssigkeit, selbst nach vollständigem Erkalten, noch einige Zeit in der Kälte unter öfterem Umrühren stehen zu lassen, um das in der Wärme möglichenfalls ausgeschiedene Sulfat wieder in Lösung zu bringen, und liefs dann erst vollständig absetzen.

Die Resultate vier sehr nahe übereinstimmender Analysen ergaben das Verhältnifs der Schwefelsäure zur Yttria = 38,23 : 40,16; 38,26 : 40,18; 38,20 : 40,13; 38,22 : 40,14, im Mittel : 38,23 : 40,15, woraus sich die Aequivalentzahlen :

42,02; 42,008; 42,021; 42,009, als Mittel 42,015 ergeben, so dafs wohl die volle Zahl 42 als die dem wahren Aequivalentgewicht nahe liegende Zahl anzunehmen ist. Ich habe die Zahl 42 den Berechnungen meiner Analysen zu Grunde gelegt.

Da man nun allen Grund hat, der atomistischen Constitution der Yttria die Formel : YO zu geben (es sprechen hierfür die stark basischen, der Magnesia analogen Eigenschaften, die Nichtflüchtigkeit des Chlorürs, die Unlöslichkeit des Fluorürs, Nichtfällbarkeit durch kohlensauren Baryt) : so berechnet sich unter dieser Annahme, wenn Sauerstoff = 8, die Zahl 34 als das Aequivalent des Yttriums, denn 42 — 8 = 34.

Die Aequivalentzahl des Yttriums bildet mit denen des Calciums und Didyms eine Triade, in der die Aequivalentzahl des Yttriums genau das arithmetische Mittel bildet :

$$\frac{Ca = 20 + Di = 48}{2} = Y = 34.$$

Yttrium. — Das Radical der Yttria, das Yttrium, wurde schon von Wöhler 1828 dargestellt *). Ich führte die Reduction auf ähnliche Weise aus, wie dieses bei der Darstellung des Magnesiums geschieht, indem ich das dem Chlorammonium-Magnesium entsprechende Chlorammonium-Yttrium mit Natrium zersetzte. Die Reduction selbst führte ich auf dieselbe Weise aus, wie diefs Wöhler bei Darstellung des Berylliums und Yttriums gethan hat **), durch Schichtung des Chlorürs mit Natrium im Platintiegel, Erhitzen bis zum Eintreten der Reaction, welche ziemlich heftig vor sich geht, und Lösen der erkalteten Schmelze in Wasser.

Das reducirte Yttrium hatte sich als eisenschwarzes Pulver abgelagert. Es wurde durch vorsichtiges und schnelles Schlämmen von dem unvermeidlichen Oxyd befreit, schnell

---

*) Pogg. Annal. XIII, 580.

**) Ebendaselbst.

auf ein Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Yttrium ist noch feucht ein eisenschwarzes, schimmerndes Pulver, welches jedoch schon während des Trocknens heller an Farbe wird, in Folge von Oxydation; getrocknet ist es schwarzgrau, ähnlich dem Ferrum hydrogenio reductum. Unter dem Polirstahl zeigt es eisenschwarzen metallischen Strich. Trocken oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. Wasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur äufserst langsam, beim Kochen schneller darauf ein und bildet Oxyd; doch ist die vollständige Ueberführung in Oxyd auf diese Weise sehr schwer, indem das gebildete Oxyd Metallpartikelchen einhüllt. Von verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, wird es mit gröfster Leichtigkeit unter Wasserstoffentwickelung gelöst; concentrirte Schwefelsäure wirkt nur schwierig darauf ein. Von Kalilauge wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht afficirt; beim Kochen findet zwar eine Wasserzersetzung statt, dieselbe hört aber auf, sobald das Kochen nachläfst. Eine Chlorammoniumlösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Kochen noch leichter, unter Ammoniak- und Wasserstoffentwickelung zersetzt; Aetzammoniak ist ohne Einwirkung.

Auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit intensivem Glanze zu Oxyd; in die Gasflamme gestreut verbrennt es mit ausgezeichnetem Funkensprühen, indem jedes Metallpartikelchen einen leuchtenden Stern bildet. In reinem Sauerstoffgas findet die Verbrennung in noch intensiverem Grade statt und geschieht mit ausgezeichnetem blendendem Glanze. Die Farbe des verbrennenden Yttriums ist nicht so rein weifs, wie die des Magnesiums und Aluminiums, sie neigt sich mehr ins Röthliche.

Was die Stellung betrifft, die das Yttrium im chemischen System einzunehmen hat, so schliefst es sich, was das Ver-

halten des Metalls selbst sowie das seiner Verbindungen betrifft, der Gruppe der Erdalkalien, dem Magnesium direct an, und bildet, durch die Eigenschaft aus seinen Lösungen von Ammoniak gefällt zu werden, das verbindende Glied der Erdalkalien mit den sogenannten Erden.

Schwefel-Yttrium. — Die Darstellung des Sulfurets ist mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Schwefelammonium und Ammoniumsulfhydrat wirken auf Yttriumsalzlösungen wie Ammoniak; es wird Yttriahydrat gefällt und Schwefelwasserstoff frei. Eben so wenig gelang es mir, durch Glühen von Yttria im Schwefelwasserstoffstrom und durch Glühen des Sulfats im Wasserstoffstrom dasselbe zu erhalten; stets resultirte ein Oxysulfuret.

Die besten Resultate erhielt ich durch starkes Glühen der Yttria in vollkommen trockenem Schwefelkohlenstoffdampf, indem ich gleichzeitig trockenes Wasserstoffgas mitwirken liefs. Das Sulfuret war trotz aller Vorsicht etwas kohlensäurehaltig. Die Resultate der Analyse entsprachen sehr nahe der Formel YS. Das Sulfuret besitzt eine gelbgrüne Farbe; es ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich theilweise damit in Hydrat und Schwefelwasserstoff. In Säuren ist es leicht, besonders beim Erwärmen, unter starker Schwefelwasserstoffentwickelung löslich.

Durch Zusammenschmelzen von Yttria und Schwefel findet ebenfalls keine Sulfuretbildung statt, wohl aber, wenn man gleichzeitig kohlensaures Alkali zusetzt; durch Behandeln der Schmelze mit Alkohol kann es von dem Alkalisupersulfuret befreit werden. Das auf diese Weise dargestellte Sulfuret war wie das obige von gelbgrüner Farbe, enthielt jedoch etwas Sulfat beigemengt.

Yttriumchlorür. — Wird Yttria in Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, das trockene Salzpulver in Alkohol gelöst und zur Krystallisation über

Schwefelsäure gestellt, so krystallisiren wohlausgebildete rhombische Tafeln des Chlorürs aus. Die Krystalle sind sehr leicht zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol. Die Zusammensetzung des Salzes entsprach der Formel : YCl + 6 HO :

	berechnet		gefunden
YCl	69,5	56,27	55,91
6 HO	54	43,73	44,09
YCl + 6 HO	123,5	100,00	100,00.

Wasserfreies Chlorür läfst sich eben so wenig durch Verdampfen des wasserhaltigen, als durch Glühen von Yttria im Chlor- oder Salzsäurestrom erhalten; in letzteren Fällen resultirte stets ein in Wasser unlösliches Oxychlorür von der Formel : 2 YO, YCl. Das wasserfreie Chlorür läfst sich nur erhalten durch Glühen des mit Kohle gemengten Oxyds im trockenen Chlorstrom, oder durch Erhitzen des Chlorammonium-Yttriums bis zur vollständigen Verflüchtigung des Salmiaks. Auf letztere Weise dargestellt war es eine durchscheinende Krystallmasse von krystallinischem Bruch. An der Luft zog es mit gröfster Begierde Feuchtigkeit an und zerflofs.

Das Chlor-Yttrium ist nicht flüchtig und eine Chlorobase; es verbindet sich mit negativeren Chloriden zu Chlorosalzen.

Quecksilberchlorid löst sich mit Leichtigkeit in einer Lösung von Yttriumchlorid. Die Lösung gab über Schwefelsäure verdampft in Wasser und Alkohol leicht lösliche, an der Luft zerfliefsliche Krystalle, welche der Formel : YCl, 2 HgCl + 6 HO entsprachen :

	Rechnung		Versuch
Y	42	10,44	10,43
2 Hg	200	49,69	49,62
3 Cl	106,5	26,46	26,38
6 HO	54	13,41	13,57
YCl, 2 HgCl + 6 aq.	402,5	100,00	100,00.

Yttriumjodür. — Frisch gefälltes Yttriahydrat löst sich in Jodwasserstoffsäure auf. Durch Verdunsten über Schwefelsäure resultirten an der Luft zerfliefsliche, in Alkohol lösliche Krystalle.

Yttriumfluorür. — Lösungen der Yttriumsalze werden von freier Fluorwasserstoffsäure, Fluoralkalien und Fluorammonium gefällt. Das Fluor-Yttrium ist ein gelatinöser Niederschlag, unlöslich in einem Ueberschufs von Fluorwasserstoffsäure; hydratisch, löslich in Mineralsäuren. Geglüht bildet es ein weifses Pulver, welches dann in den concentrirtesten Säuren unlöslich ist; nur durch Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt.

Kieselfluor-Yttrium. — Frisch gefälltes Yttriahydrat löst sich in nicht zu verdünnter Kieselfluorwasserstoffsäure auf. Schon beim Verdampfen bei sehr gelinder Wärme zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Kieselsäure. Beim langsamen Verdampfen über Schwefelsäure erhielt ich zarte weifse Nadeln, welche sich in Wasser lösten.

Yttriumcyanür. — Die Darstellung des Cyan-Yttriums wollte mir nicht gelingen. Das frisch gefällte Hydrat löste sich zwar in einer 14- bis 16 procentigen Blausäure, dieser Lösungszustand dauerte indefs nicht lange, schon auf dem Filtrum gelatinirte die Lösung unter Zersetzung in Yttriahydrat und Blausäure.

Yttriumeisencyanür. — Das Ferrocyan-Yttrium, 2 YCy, FeCy, erhielt ich durch anhaltendes Kochen von Yttria mit Berlinerblau. Die schwach gelb gefärbte Lösung gab beim Verdunsten über Schwefelsäure gut ausgebildete Krystalle. Sie lösten sich leicht in Wasser mit gelber Farbe, nicht in Alkohol. Sie verwitterten nicht an der Luft.

Kalium-Yttriumeisencyanür, (2 KaCy, FeCy) + (2 YCy, FeCy). — Yttriumsalze werden selbst in sehr verdünnten

Lösungen durch Kaliumeisencyanür gefällt. Der körnig-krystallinische Niederschlag giebt getrocknet ein weifses Pulver, welches schwerlöslich in verdünnten Säuren ist. Berlin hält diese Verbindung für reines Ferrocyan-Yttrium. Ich kann diese Annahme nicht theilen, sondern mufs diese Verbindung durchaus für eine den Tripelcyanüren der Erdalkalien entsprechende Verbindung ansehen. Auf Platinblech gestreut und erhitzt verbrennt sie augenblicklich wie Zucker, in die Gasflamme geschüttet mit leuchtendem Glanze.

Sulfat der Yttria, $2(YO, SO^3) + 5HO$. — Die Lösung der Yttria in Schwefelsäure hat sehr wenig Neigung zu krystallisiren, was in dem characteristischen Verhalten begründet ist, dafs die Löslichkeit des Salzes mit Temperaturzunahme in wachsendem Verhältnifs abnimmt. Jede kalt gesättigte Lösung des Sulfats wird schon bei 30 bis 40° getrübt; bei 60 bis 80° und besonders beim Sieden der Lösung scheidet sich fast sämmtliches Salz, unabhängig von der Verdunstung, als schweres Krystallpulver aus. Das durch langsames Verdampfen im Wasserbade und das durch Sieden der Lösung sich ausscheidende Salz sind gleich zusammengesetzt; beide enthalten $2^1/_2$ Aeq. Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 180° vollständig verlieren. Durch starkes Glühen verliert das Salz Schwefelsäure, jedoch nicht vollständig; es bleibt ein sehr basisches, äufserst schwer lösliches Salz zurück.

Das Sulfat besitzt eine schwach röthliche Farbe, welche es beim Entwässern verliert; das entwässerte Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich.

Das beim Sieden der Lösung sich ausscheidende Salz habe ich zur Aequivalentgewichtsbestimmung benutzt und defshalb wiederholt und mit besonderer Sorgfalt untersucht.

Die Analyse ergab folgende Werthe :

1. 1,1805 Grm. des vollkommen lufttrockenen Salzes gaben beim Erhitzen auf 200° 0,255 = 21,6 pC. HO. Mit Chlorbaryum

gefällt 1,3145 BaO, SO^3 = 0,4513 = 38,23 pC. SO^3. Nach Ausfällung des überschüssigen Baryts mit Schwefelsäure, Neutralisation des Filtrats mit Ammoniak und Fällung mit reiner Oxalsäure 0,4742 = 40,16 pC. YO.

2. 1,4295 Grm. gaben auf dieselbe Weise behandelt : 0,308 = 21,55 HO; 1,593 BaO, SO^3 = 0,547 = 38,26 pC. SO^3 und 0,5745 = 40,18 pC. YO.

3. 0,8455 Grm. gaben 0,1825 = 21,59 pC. HO; 0,9407 BaO, SO^3 = 0,323 = 38,20 pC. SO^3 und 0,3392 = 40,13 pC. YO.

4. 1,045 Grm. gaben 0,2258 = 21,61 pC. HO; 1,1635 BaO, SO^3 = 0,3995 = 38,22 pC. SO^3 und 0,4195 = 40,14 pC. YO.

Für die atomistische Constitution des Salzes ergiebt sich die Formel : 2 (YO, SO^3) + 5 HO :

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
2 YO	84	40,195	40,16	40,18	40,13	40,14
2 SO^3	80	38,275	38,23	38,26	38,20	38,22
5 HO	45	21,530	21,6	21,55	21,59	21,61
2(YO, SO^3) + 5 HO	209	100,000	99,99	99,99	99,92	99,97.

Beim Verdampfen der Sulfatlösung über Schwefelsäure bei einer Temperatur von 6 bis 10° erhielt ich Krystallkrusten von der Zusammensetzung : 3 (YO, SO^3) + 8 HO, welche Formel mit der schon früher von Rammelsberg aufgestellten Formel übereinstimmt.

Kalium-Yttriumsulfat, KO, SO^3 + YO, SO^3. — Yttriumsulfat, besonders das entwässerte, löst sich leicht in einer Lösung des Kaliumsulfats zu diesem Doppelsulfat. Auch dieses Salz ist schwer in bestimmbaren Krystallen zu erhalten, am Besten gelang es mir noch durch Schichtung mit Alkohol. Die so erhaltenen Krystalle enthielten 6 pC. HO, welches sie schon beim Liegen an der Luft verloren, wo sie dann wasserfrei sind. Die kalt gesättigte Lösung des Doppelsulfats wird beim Erhitzen zersetzt, unter Ausscheidung des Yttriumsulfats.

Mit Magnesiumsulfat geht das Yttriumsulfat keine Doppelverbindung ein. Mit Natriumsulfat läfst es sich zu einer dem Glauberit entsprechenden Masse zusammenschmelzen.

Seleniat der Yttria, $2\,(YO, SeO^3) + 5\,HO$. — Das Seleniat der Yttria, durch Lösen von Yttria in Selensäure erhalten, hat dieselbe Zusammensetzung wie das Sulfat, weicht jedoch von diesem bedeutend dadurch ab, dafs es bei allen Temperaturen leicht löslich ist, beim Kochen kein unlösliches Salz ausscheidet. Das Salz hat eine bemerkenswerthe Affinität zum Wasser; wird das entwässerte Salz mit kaltem Wasser übergossen, so löst es sich unter Zischen und bedeutender Wärmeentwickelung auf.

Die Analyse führte zur Formel : $2\,(YO, SeO^3) + 5\,HO$:

	berechnet		gefunden
$2\,YO$	84	32,76	32,69
$2\,SeO^3$	127,4	49,69	49,59
$5\,HO$	45	17,55	17,67
$2(YO, SeO^3) + 5\,HO$	256,4	100,00	99,95.

Nitrat der Yttria. — Die Lösung der Yttria in Salpetersäure kann bis zur Syrupdicke verdampfen, ohne deutliche Krystalle zu bilden. Das im Wasserbade zur Trockne abgedampfte Salz in Alkohol gelöst und über Schwefelsäure verdunstet gab gut ausgebildete rhombische Tafeln, welche zerfliefslich und leicht löslich in Alkohol sind. Das Salz schmilzt beim Erhitzen auf 100 bis 120° in seinem Krystallwasser und läfst dieses bei 160 bis 170° vollständig fahren.

Die Analyse führte zur Formel : $YO, NO^5 + 3\,HO$:

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
YO	42	34,14	34,13	34,18
NO^5	54	43,91	43,96	43,89
$3\,HO$	27	21,95	21,91	21,93
$YO, NO^5 + 3\,HO$	123	100,00	100,00	100,00.

Carbonat der Yttria, $YO, CO^2 + 3\,HO$. — Das Yttriacarbonat, durch Fällung einer Yttriumsalzlösung mit kohlensaurem Natron erhalten, ist ein gelatinöser Niederschlag, ohne

jede krystallinische Beschaffenheit. Mit einem Ueberschufs von Natroncarbonat bei gelinder Wärme digerirt, verwandelt sich derselbe in schön glänzende, kleine weifse Krystallnadeln. Diese Krystalle enthalten 3 At. HO, welche schon bei 130 bis 140° fortgehen.

Das durch kohlensaure Alkalien gefällte Carbonat enthält stets erstere beigemengt, wefshalb es selbst nach starkem, anhaltendem Glühen nicht alle Kohlensäure verliert. Mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, verliert es seine Kohlensäure vollständig, eben so wie das Oxalat beim Glühen keine Kohlensäure zurückhält. Dasselbe Carbonat mit 3 At. Wasser resultirt, wenn man frischgefälltes Yttriahydrat in einer Lösung von Natronbicarbonat vertheilt und erhitzt.

Die Alkalicarbonate besitzen ein bedeutendes Auflösungsvermögen für das Carbonat der Yttria und ist dieses Lösungsvermögen um so gröfser, in je gröfserer Menge das Alkalisalz angewandt wird.

Phosphat der Yttria. — Das neutrale Phosphat, durch Wechselzersetzung einer Yttriumsalzlösnng mit neutralem Natronphosphat erhalten, ist ein hydratischer, nicht krystallinischer Niederschlag, der auf dem Filtrum zu einer röthlichen durchscheinenden Masse eintrocknet.

Wird dieses neutrale Phosphat längere Zeit mit Wasser gekocht, so wird es zerlegt in ein unlösliches basisches und ein lösliches saures Salz. Ersteres entsprach der Formel : $3\,YO, PO^5 + 5\,HO$ und würde dem analogen Magnesiaphosphat entsprechen :

	Rechnung		Versuch
3 YO	126	52,07	51,99
PO^5	71	29,33	—
5 HO	45	18,6	18,67
$3\,YO, PO^5 + 5\,HO$	242	100,00.	

Arseniat der Yttria. — Das neutrale Arseniat, durch wechselseitige Zersetzung von neutralem arsensaurem Natron und einer Yttriumsalzlösung erhalten, ist ein hydratischer Niederschlag, der beim Eintrocknen sehr schwindet. Von dem entsprechenden Kalksalze unterscheidet er sich durch die Unlöslichkeit in Essigsäure; in verdünnten Mineralsäuren ist er leicht löslich.

Chromat der Yttria. — Essigsaure Yttria wird selbst in verdünnten Lösungen durch neutrales Kaliumchromat gefällt. Der gelbe hydratische Niederschlag ist basisches Salz, das Filtrat enthält saures Salz oder freie Säure; wird letzteres zum Kochen erhitzt, so tritt eine neue Ausscheidung des Salzes auf. Die Fällung der Yttria aus ihren Lösungen durch neutrale Alkalichromate ist, nach angegebenem Verhalten, nur dann vollständig, wenn die auftretende freie Säure neutralisirt wird, und kann dann zur Trennung von Kalk benutzt werden.

Chlorat der Yttria. — Die chlorsaure Yttria erhielt ich durch Wechselzersetzung von Yttriumsulfat mit chlorsaurem Baryt und Ausfällung des überschüssig zugesetzten Barytsalzes mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure.

Die Lösung des Chlorats gab beim Verdampfen über Schwefelsäure recht gut ausgebildete Krystallblättchen, die unter der Mutterlauge, bei bestimmt auffallendem Lichte, Interferenzfarben zeigten. Das Salz schmilzt beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser, Sauerstoff und Chlor und Zurücklassung eines unlöslichen basischen Chlorids.

Acetat der Yttria. — Das Yttriaacetat ist das am Leichtesten krystallisationsfähige Salz der Yttriaverbindungen. Die Krystalle besitzen eine schwach rosenrothe Farbe, welche sie jedoch nicht, wie dieses Berlin gefunden, durch Umkrystallisiren verlieren. Eben so ist die von Berlin angegebene

Löslichkeit in Alkohol nur durch einen Gehalt des letzteren an Wasser bedingt.

Die Constitution des Salzes ergab sich aus meinen Analysen mit der schon von Berlin gefundenen übereinstimmend, als : YO, $\overline{A}c + 2$ HO. Wird die Lösung des neutralen Acetats mit Yttriahydrat gekocht, so scheidet sich ein schwer lösliches basisches Salz aus.

Oxalat der Yttria. — Die Zusammensetzung des Oxalats hat Berlin in der Formel : C^4O^6, 2 YO + 6 HO ausgedrückt, welche auch meine Untersuchung übereinstimmend ergab.

Kalium-Yttriumoxalat, C^4O^6, KO, YO + 6 HO. — Dieses Doppeloxalat bildet sich beim Eintragen von Yttriumoxalat in eine mäfsig concentrirte erwärmte Lösung von neutralem Kaliumoxalat bis zum Sättigungspunkt, wo das Yttriumsalz nicht mehr in Lösung geht. Beim langsamen Erkalten bilden sich warzenförmige Krystallgruppen, die mit Begierde über das Krystallisationsgefäfs hinwegkriechen. Das Salz enthält 6 At. Wasser und kann als ein Yttriumoxalat angesehen werden, worin Yttrium durch Kalium vertreten ist. In Wasser ist es nicht unzersetzt löslich.

Die Citrate der Yttria. — *a.* Das dreibasische Citrat wird erhalten, wenn zu einer Lösung von essigsaurer Yttria eine Lösung von citronensaurem Natron gesetzt wird. Der anfänglich sich bildende Niederschlag löst sich wieder auf und es kann eine ziemliche Menge des Natronsalzes zugesetzt werden, ohne dafs der Niederschlag permanent bleibt; der dann permanent werdende Niederschlag geht bei fortgesetztem Zusatz des Natronsalzes wieder in Lösung.

Der bei vorsichtigem Zusatz permanent erhaltene Niederschlag ist voluminös und krystallinisch, in Wasser sehr schwer löslich und zwar in der Wärme schwerer als in der Kälte; die kalt gesättigte Lösung wird beim Erhitzen getrübt. Von verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure wird das Salz

leicht gelöst, eben so von Aetzammoniak und Chlorammonium. Auch in überschüssigem Aetzalkali ist er löslich, beim Kochen wird Hydrat gefällt. Zur Analyse wurde das zwischen Fliefspapier möglichst geprefste und lufttrockene Salz angewandt.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

1. 2,309 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,7022 = 30,41 pC. HO, und gaben unter Zusatz von Salpetersäure bis zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs geglüht 0,6978 = 30,22 pC. YO.

2. 1,2182 Grm. desselben Salzes auf gleiche Weise behandelt gaben 0,3702 = 30,39 pC. HO und geglüht 0,3685 = 30,25 pC. YO.

	berechnet		gefunden	
$C^{12}H^5O^{11}$	165	40,43	39,37	39,36
3 YO	126	30,21	30,22	30,25
14 HO	126	30,36	30,41	30,39
$C^{12}H^5O^{11}$, 3 YO + 14 aq.	417	100,00	100,00	100,00,

woraus sich die angenommene Formel : $C^{12}H^5O^{11}$, 3 YO + 14 aq. construiren läfst.

b. Zweibasisches Citrat : Das unter *a.* erhaltene dreibasische Salz löst sich, hydratisch, in erwärmter Citronensäurelösung auf. Wird nur genau so viel Citronensäure angewandt, als zur Lösung des Salzes erforderlich ist, und diese Lösung bei einer 20 bis 30° nicht überschreitenden Temperatur abgedampft, so bilden sich auf der Oberfläche kleine glänzende Krystallblättchen, welche die Zusammensetzung des zweibasischen Salzes zeigten. Die durch Waschen mit Weingeist von der Mutterlauge befreiten lufttrockenen Krystalle ergaben in der Analyse :

0,5042 Grm. verloren beim Erhitzen auf 120 bis 130° 0,1109 = 21,99 HO und gaben geglüht 0,1287 = 25,53 pC. YO; woraus sich die Constitution des Salzes ergiebt als : $C^{12}H^6O^{12}$, 2 YO + 8 HO.

	berechnet		gefunden
$C^{12}H^{6}O^{12}$	174	52,73	52,48
2 YO	84	25,45	25,53
8 HO	72	21,82	21,99
$C^{12}H^{6}O^{12}$, 2 YO + 8 aq.	330	100,00	100,00.

Wird die unter *b.* erhaltene Lösung des dreibasischen Salzes in Citronensäure, welche als eine Lösung des zweibasischen angesehen werden kann, zum Kochen erhitzt, so tritt eine Ausscheidung des dreibasischen Salzes ein, welches nur einen geringeren Wassergehalt besitzt, als das unter *a.* erhaltene. Der beim Erhitzen entstandene Niederschlag verschwindet mit Leichtigkeit beim Erkalten, indem er wieder in Lösung geht; er kann so durch abwechselndes Erhitzen und Erkalten abwechselnd zum Entstehen und Verschwinden gebracht werden.

Die Analyse des Niederschlags führte zur Formel:

$$C^{12}H^{5}O^{11}, 3\,YO + 7\,aq.$$

	Rechnung		Versuch	
$C^{12}H^{5}O^{11}$	165	46,62	46,59	46,67
3 YO	126	35,59	35,56	35,51
7 HO	63	17,79	17,85	17,82
$C^{12}H^{5}O^{11}$, 3 YO + 7 aq.	354	100,00	100,00	100,00.

Es scheint hiernach die Existenz des zweibasischen Salzes nur bei einer niederen Temperatur möglich zu sein, und dasselbe beim Erhitzen zu zerfallen in dreibasisches und saures Salz oder freie Säure.

Die Zersetzung würde nach folgenden Gleichungen vor sich gehen müssen:

$$2\,(C^{12}H^{5}O^{11}, 2\,YO, HO) = C^{12}H^{5}O^{11}, 3\,YO + C^{12}H^{5}O^{11}, YO, 2\,HO$$

oder

$$3\,(C^{12}H^{5}O^{11}, 2\,YO, HO) = 2\,(C^{12}H^{5}O^{11}, 3\,YO) + C^{12}H^{5}O^{11}, 3\,HO.$$

Die Tartrate der Yttria. — *a.* Neutrales Tartrat: Beim Versetzen einer Lösung von Yttriaacetat mit neutralem

Kalitartrat findet ein ähnliches Verhältnifs wie bei der Bildung des Citrats statt; es verschwindet der anfänglich entstehende Niederschlag, wird dann permanent und verschwindet bei fortgesetztem Zusatz des Kalisalzes wieder. Der permanent erhaltene voluminöse Niederschlag ist neutrales Tartrat, getrocknet ein lockeres weifses Pulver. In Wasser ist es schwer löslich, löslich in Chlorammonium und Aetzalkalien.

Die Analyse führte zur Formel : $C^8H^4O^{10}$, 2 YO + 8 aq.

1,452 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bei 130 bis 140° 0,3638 = 25,05 pC. HO, und gaben bis zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs geglüht 0,4242 = 29,22 pC. YO.

	Rechnung		Versuch
$C^8H^4O^{10}$	132	45,84	45,74
2 YO	84	29,16	29,21
8 HO	72	25,00	25,05
$C^8H^4O^{10}$, 2 YO + 8 aq.	288	100,00	100,00.

b. Saures Tartrat : Das Bitartrat entsteht, wenn frisch gefälltes neutrales Tartrat genau mit so viel Weinsäure versetzt wird, als gerade zur momentanen Lösung des neutralen Tartrats erforderlich ist. Dieser momentane Lösungszustand hat jedoch nur eine ephemere Dauer; schon nach wenigen Minuten trübt sich die Lösung und es scheidet sich sämmtliches Bitartrat als ein schwerer krystallinischer Niederschlag aus. Die Fällung ist so vollständig, dafs in der überstehenden Flüssigkeit Oxalsäure keine Reaction hervorbrachte. Das Salz ist unlöslich in Wasser und wasserfrei.

Die Analyse des vollkommen lufttrockenen Salzes ergab :

1,2145 Grm. des lufttrockenen Salzes ergaben bis auf 150° längere Zeit erhitzt keine Gewichtsdifferenz; das Salz war sonach wasserfrei. Bis zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs geglüht, hinterliefs das Salz 0,2792 = 22,99 pC. YO.

	berechnet		gefunden
$C^8H^5O^{11}$	141	77,05	77,01
YO	42	22,95	22,99
$C^8H^5O^{11}$, YO	183	100,00	100,00.

Butyrat der Yttria. — Frisch gefälltes Yttriahydrat löst sich leicht in Buttersäure. Beim Verdampfen der Lösung bei gelinder Wärme bildeten sich auf der Oberfläche durchscheinende blätterige Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur opac wurden. Das lufttrockene Salz enthielt noch 2 At. Wasser und würde ihm dann die Formel :

$$C^8H^7O^3, YO + 2 aq.$$

zukommen :

	berechnet		gefunden
$C^8H^7O^3$	79	56,79	56,89
YO	42	30,21	30,17
2 HO	18	13,00	12,94
$C^8H^7O^3$, YO + 2 aq.	139	100,00	100,00.

Das Butyrat ist löslich in Wasser, Alkohol und alkoholischem Aether. Beim Erhitzen auf 140° schmilzt es zu einer harzförmigen Masse, welche beim Erkalten erhärtet. Das Salz auf Wasser geworfen zeigt nur geringe Rotation. Dieses neutrale Butyrat verbindet sich mit noch einem Aequivalent Buttersäure zu einem sauren Salze, welches sich als schwere ölförmige, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit abscheidet. In Alkohol und Aether ist es löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt.

Succinat der Yttria. — Wird eine mäfsig concentrirte Lösung von Yttriaacetat mit einer Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak versetzt, so findet keine Einwirkung statt. Wird die Mischung jedoch zum Kochen erhitzt, so findet augenblicklich eine Ausscheidung eines blätterig-krystallinischen Pulvers statt, so dafs nach einigem Kochen die Ausscheidung vollständig geschieht. Das Salz ist in kaltem und heifsem Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in Chlorammonium, löslich in verdünnten Säuren, selbst Essigsäure. Das Salz enthält 3 At. chemisch gebundenes Wasser, welches beim Erhitzen auf 160° fortgeht.

Die Analyse ergab :

1. 0,5265 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren auf 160° erhitzt 0,6735 = 12,78 pC. HO und gaben geglüht 0,2097 = 39,83 pC. YO.
2. 0,602 Grm. desselben Salzes gaben auf gleiche Weise behandelt 0,7701 = 12,79 pC. HO und geglüht 0,2399 = 39,85 pC. YO, was zur Formel führt : $C^8H^4O^6$, 2 YO + 3 HO.

			1.	2.
$C^8H^4O^6$	100	47,39	47,39	47,36
2 YO	84	39,81	39,83	39,85
3 HO	27	12,80	12,78	12,79
$C^8H^4O^6$, 2 YO + 3 HO	211	100,00	100,00	100,00.

Die Verbindungen der Yttria mit Gerbsäure, Traubensäure, Harnsäure und Chinasäure sind schwer lösliche Verbindungen, welche, wie das Tartrat und Citrat der Yttria, mit den entsprechenden Alkalisalzen lösliche Doppelverbindungen bilden.

Laboratorium in Göttingen 1863/1864.

Ueber Anilinpurpur (Mauve);

von *W. H. Perkin.*

Die Entdeckung dieses Farbstoffs *) im Jahre 1856 und die Einführung desselben als eines Handelsartikels machte den Beginn für die bemerkenswerthe Reihe von Verbindungen, welche als Steinkohlentheer-Farbstoffe bekannt sind und die wegen ihrer Verwendbarkeit in den Künsten und Gewerben

*) Ueber die Darstellung des s. g. Anilinpurpurs, durch Behandeln des Anilins mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, vgl. Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1859, 756. *D. R.*

eine so grofse und stets noch wachsende Wichtigkeit gewonnen haben. Doch kann die chemische Untersuchung des Anilinpurpurs noch als eine etwas vernachlässigte betrachtet werden, sofern die Zusammensetzung desselben noch nicht festgestellt ist, obgleich mehrere Abhandlungen von verschiedenen Chemikern über diesen Gegenstand veröffentlicht worden sind. Auch die chemische Natur der genannten Verbindung ist im Allgemeinen noch nicht richtig erkannt worden, und diesem Umstand mufs man mehrere der Abweichungen zuschreiben, die sich in den Versuchsresultaten verschiedener Forscher ergeben haben.

Die ersten Analysen des Anilinpurpurs wurden 1856, bald nach meiner Entdeckung dieser Verbindung, ausgeführt. Das von mir untersuchte Präparat war so gut gereinigt, als meine damalige Kenntnifs seiner Eigenschaften mich befähigte, und die erhaltenen Resultate zeigen auf das Klarste, dafs die untersuchte Substanz das schwefelsaure Salz der jetzt zu beschreibenden Base war. Ich erhielt bei zwei Verbrennungen (die Analysen wurden mit Präparaten von verschiedener Darstellung ausgeführt) folgende Zahlen :

	I.	II.
Kohlenstoff	71,55	71,60
Wasserstoff	6,09	5,77.

Nach der Formel $2\,(\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{24}\mathrm{N}_4).\mathrm{H}_2\mathrm{S}\Theta_4$ berechnen sich :

Kohlenstoff	71,5
Wasserstoff	5,5.

Auf Zusatz einer Lösung von Kalihydrat zu einer siedenden Lösung von käuflichem krystallisirtem Anilinpurpur geht die Farbe der letzteren sogleich aus Purpur in Blau-Violett über, und beim Stehen scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und dann mit Wasser sich als einen fast schwarzen glitzernden Körper, gepulvertem Eisenglanz nicht unähnlich, darstellt.

Dieser Körper ist eine Base, für welche ich die Bezeichnung *Mauveïn* vorschlage. Diese Base löst sich in Alkohol zu einer violetten Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren sofort eine Purpurfarbe annimmt. Sie ist unlöslich oder nahezu unlöslich in Aether und in Benzol. Sie ist ein sehr beständiger Körper und zersetzt Ammoniaksalze leicht. Bei starkem Erhitzen zersetzt sie sich und giebt sie dabei ein basisches Oel, welches nicht Anilin zu sein scheint. Die folgenden Analysen wurden mit Präparaten ausgeführt, die bei 150° getrocknet waren.

I. 0,3010 Grm. gaben 0,8818 CO_2 und 0,1620 H_2O.
II. 0,2815 „ „ 0,8260 „ „ 0,1450 „
III. 0,3435 Grm. gaben 41 CC. feuchtes Stickgas, bei 766^{mm} Barometerstand und 23° Temperatur.

Die hieraus sich berechnenden Procentgehalte stimmen mit den von der Formel $C_{27}H_{24}N_4$ geforderten :

	berechnet		gefunden		
C_{27}	324	80,19	79,9	80,0	—
H_{24}	24	5,94	5,98	5,72	—
N_4	56	13,87	—	—	13,75
	404	100,00.			

Chlorwasserstoffsaures Mauveïn. — Dieses Salz wird durch directe Vereinigung von Mauveïn mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Es scheidet sich aus der siedend bereiteten alkoholischen Lösung in kleinen Prismen ab, die manchmal büschelförmig gruppirt sind und einen starken grünen Metallglanz besitzen. Es ist mäfsig löslich in Alkohol, weniger in Wasser, und nahezu unlöslich in Aether.

Verschiedene Präparate ergaben, bei 100° getrocknet, folgende Resultate :

I. 0,3060 Grm. Substanz gaben 0,8255 CO_2 und 0,1620 H_2O.
II. 0,3080 „ „ „ 0,8275 „ „ 0,1630 „
III. 0,3100 „ „ „ 0,8345 „
IV. 0,3165 „ „ „ 0,8510 „ „ 0,1653 „

V.	0,2447 Grm. Substanz gaben			0,6603 CO_2 und 0,1356 H_2O.	
VI.	0,6270 „	„	„	0,2050 AgCl.	
VII.	0,5600 „	„	„	0,1950 „	
VIII.	0,6900 „	„	„	0,2266 „	
IX.	0,3497 „	„	„	40 CC. feuchtes Stickgas, bei 777,2^{mm} Barometerstand und 20° Temperatur.	

Diesen Zahlen entsprechen die folgenden Procentgehalte :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel
C	73,50	73,27	73,4	73,3	73,59	—	—	—	—	73,41
H	5,88	5,88	—	5,8	6,16	—	—	—	—	5,93
N	—	—	—	—	—	—	—	—	13,3	13,3
Cl	—	—	—	—	—	8,08	8,06	8,1	—	8,07,

welche mit den von der Formel $C_{27}H_{24}N_4 . HCl$ geforderten übereinstimmen :

	berechnet		gefunden i. M.
C_{27}	324	73,55	73,41
H_{25}	25	5,67	5,93
N_4	56	12,73	13,3
Cl	35,5	8,05	8,07
	440,5	100,00.	

Ich habe versucht, noch ein zweites, mehr Säure enthaltendes chlorwasserstoffsaures Salz zu erhalten, aber bis jetzt ist mir diefs noch nicht gelungen.

Platin-Doppelsalz. — Das Mauveïn bildet eine ganz bestimmte und schön krystallisirende Verbindung mit Platinchlorid. Man erhält dieselbe durch Mischen einer alkoholischen Lösung des vorstehend beschriebenen chlorwasserstoffsauren Salzes mit überschüssiger alkoholischer Lösung von Platinchlorid; das Platin-Doppelsalz scheidet sich als ein krystallinisches Pulver ab. Ich habe im Allgemeinen für die Darstellung dieser Verbindung der Anwendung kalter Lösungen den Vorzug gegeben, aber wenn man mäfsig warme Lösungen anwendet, so scheidet sich das Doppelsalz in Krystallen von ziemlicher Gröfse aus. Es besitzt den grünen

Glanz des chlorwasserstoffsauren Salzes, aber nach dem Trocknen ist es mehr goldfarben. Es ist nur sehr wenig löslich in Alkohol. Folgende Zahlen wurden erhalten bei der Analyse verschiedener, bei 100⁰ getrockneter Präparate :

I.	0,4413 Grm.	gaben	0,0720 Pt.	
II.	0,4845 „	„	0,0790 „	
III.	0,5110 „	„	0,0830 „	
IV.	0,5100 „	„	0,0830 „	
V.	0,6345 „	„	0,1035 „	
VI.	0,6180 „	„	0,1010 „	
VII.	0,3128 „	„	0,6053 CO_2	und 0,1180 H_2O.
VIII.	0,3068 „	„	0,5950 „	„ 0,1100 „
IX.	0,3795 „	„	0,2700 AgCl.	

Diese Zahlen entsprechen den folgenden Procentgehalten :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel
C	—	—	—	—	—	—	52,77	52,86	—	52,81
H	—	—	—	—	—	—	4,19	3,98	—	4,19
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	17,60	17,60
Pt	16,31	16,3	16,24	16,27	16,3	16,3	—	—	—	16,28.

Die Vergleichung dieser Resultate mit den nach der Formel $C_{27}H_{24}N_4 . HPtCl_3$ ergiebt :

	berechnet		gefunden
C_{27}	324	53,09	52,81
H_{25}	25	4,09	4,19
N_4	56	9,20	—
Pt	98,7	16,16	16,28
Cl_3	106,5	17,46	17,60
	610,2	100,00.	

Gold-Doppelsalz. — Diese Verbindung wird in ähnlicher Weise wie das Platin-Doppelsalz dargestellt, nur unter Anwendung von Goldchlorid an der Stelle des Platinchlorids. Sie scheidet sich als ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher im feuchten Zustande viel weniger glänzend aussieht

als das Platin-Doppelsalz. Bei dem Umkrystallisiren scheint sie etwas von ihrem Goldgehalt zu verlieren. Die folgenden Resultate wurden bei der Analyse eines bei 100° getrockneten Präparats erhalten :

I. 0,4718 Grm. gaben 0,1245 Au.
II. 0,3553 „ „ 0,0940 „
III. 0,3090 „ „ 0,4950 CO_2 und 0,1010 H_2O.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{27}H_{24}N_4 . HAuCl_4$:

berechnet			gefunden		
			I.	II.	III.
C_{27}	324	43,53	—	—	43,68
H_{25}	25	3,34	—	—	3,60
N_4	56	7,44	—	—	—
Au	197	26,61	26,30	26,46	—
Cl_4	142	19,08	—	—	—
	744	100,00.			

Bromwasserstoffsaures Mauveïn. — Dieses Salz wird in entsprechender Weise, wie das chlorwasserstoffsaure Mauveïn, dargestellt, welchem letzteren Salze es sehr ähnlich ist, nur ist es weniger löslich.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Präparate ergaben folgende Resultate :

I. 0,3935 Grm. gaben 0,1515 AgCl.
II. 0,4500 „ „ 0,1730 „
III. 0,3265 „ „ 0,7968 CO_2 und 0,1580 H_2O.
IV. 0,3513 „ „ 0,8608 „ „ 0,1675 „

Die Vergleichung mit der Formel $C_{27}H_{24}N_4 . HBr$ ergiebt :

berechnet			gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{27}	324	66,80	—	—	66,55	66,80
H_{25}	25	5,15	—	—	5,37	5,29
N_4	56	11,56	—	—	—	—
Br	80	16,49	16,38	16,37	—	—
	485	100,00.				

Jodwasserstoffsaures Mauveïn. — Wenn man dieses Salz aus der Base darstellt, mufs man farblose Jodwasserstoffsäure anwenden, weil sonst das freie Jod langsam auf das neue Product einwirkt. Es krystallisirt in Prismen, welche einen grünen Metallglanz besitzen. Es ist weniger löslich, als das bromwasserstoffsaure Salz. Die für die folgenden Analysen benutzten Präparate waren dreimal umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

I. 0,5115 Grm. gaben 0,2258 AgJ.
II. 0,2480 „ „ 0,5490 CO_2 und 0,1098 H_2O.
III. 0,2985 „ „ 0,6630 „ „ 0,1265 „
IV. 0,2765 „ „ 0,6150 „ „ 0,1145 „

Die Resultate entsprechen der Formel $C_{27}H_{24}N_4 . HJ$:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{27}	324	60,89	—	60,46	60,57	60,65
H_{25}	25	4,69	—	4,90	4,70	4,70
N_4	56	10,54	—	—	—	—
J	127	23,88	23,80	—	—	—
	532	100,00.				

Essigsaures Mauveïn. — Dieses Salz wird am Besten erhalten durch Lösen der Base in siedendem Alkohol und Essigsäure; bei dem Abkühlen der Flüssigkeit krystallisirt es aus derselben; es ist dann noch ein- oder zweimal umzukrystallisiren. Diese essigsaure Verbindung ist ein schönes Salz, welches den den meisten Mauveïnsalzen eigenthümlichen grünen Metallglanz besitzt. Zwei Verbrennungen, ausgeführt mit Präparaten welche bei 100° C. getrocknet waren, ergaben folgende Zahlen :

I. 0,28325 Grm. gaben 0,7780 CO_2 und 0,1580 H_2O.
II. 0,29275 „ „ 0,8060 „ „ 0,1645 „

Diese Zahlen entsprechen, wie die folgende Vergleichung zeigt, der Formel $C_{29}H_{28}N_4O_2 = C_{27}H_{24}N_4 . C_2H_4O_2$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{29}	348	75,00	74,9	75,0
H_{28}	28	6,00	6,0	6,2
N_4	56	12,06	—	—
O_2	32	6,94	—	—
	464	100,00.		

Kohlensaures Mauveïn. — Die Neigung des in Lösungen befindlichen Mauveïns, sich mit Kohlensäure zu vereinigen, ist ganz bemerkenswerth. Wenn eine solche Lösung in eine mit Kohlensäure gefüllte, mittelst Quecksilber abgesperrte Glasröhre gebracht wird, wird die Kohlensäure rasch absorbirt, während zugleich die Farbe der Lösung aus Violett in Purpur übergeht. Um das kohlensaure Salz darzustellen mufs man Kohlensäuregas durch siedenden Alkohol leiten, welcher Mauveïn suspendirt enthält; beim ruhigen Stehen dieser Flüssigkeit scheidet sich das kohlensaure Salz in Prismen aus, welche das Licht mit grüner Farbe metallisch reflectiren. Bei dem Kochen einer Lösung dieses Salzes entweicht ein Theil der Kohlensäure und gleichzeitig nimmt die Flüssigkeit die der Base zukommende violette Färbung an. Getrocknet verändert sich das kohlensaure Salz sehr rasch, und bei 100° verliert es fast seinen ganzen Gehalt an Kohlensäure und wird es dunkel-olivenfarben. Da es nicht unzersetzt getrocknet werden kann, ist seine Zusammensetzung weniger leicht zu ermitteln. Ich habe indessen doch den Gehalt an Kohlensäure in diesem Salz in der Art zu bestimmen gesucht, dafs ich eine gewisse Menge des frisch dargestellten, noch feuchten Salzes in einem Oelbad erhitzte, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wurde, und dann sowohl das Gewicht der rückständigen Base als auch das der Kohlensäure bestimmte, welche letztere nach dem Trocknen mittelst Schwefelsäure in einem Kaliapparat aufgesammelt worden war. Auf diese Art wurden die folgenden Zahlen erhalten :

I. 1,880 Grm. rückständige Base wurden erhalten, während 0,190 Grm. Kohlensäure entwickelt wurden.

II. Das Gewicht der rückständigen Base betrug 1,375 Grm., das der entwickelten Kohlensäure 0,1385 Grm.

0,190 Grm. CO_2 entsprechen 0,268 H_2CO_3; letzteres Gewicht giebt zusammen mit dem der rückständigen Base 2,148 Grm. als das Gewicht des Salzes, mit welchem experimentirt wurde, und der hierin enthaltene Gehalt an CO_2 beträgt 8,8 pC. Berechnet man den zweiten Versuch in gleicher Weise, so ergiebt sich das Gewicht des vorhandenen Salzes = 1,5702 Grm. und der Gehalt an CO_2 in demselben = 8,8 pC. Ein kohlensaures Salz von der Zusammensetzung $2C_{27}H_{24}N_4 . H_2CO_3$ würde 5,1 pC. CO_2 enthalten, ein saures kohlensaures Salz von der Zusammensetzung $C_{27}H_{24}N_4 . H_2CO_3$ 9,4 pC. CO_2. — Erwägt man, dafs bei der Darstellung dieses Salzes dasselbe zu krystallisiren beginnt bevor die Flüssigkeit erkaltet ist, so wird es wahrscheinlich, dafs die zuerst sich ausscheidenden Portionen neutrales kohlensaures Salz sind, während die später sich ausscheidende gröfsere Menge aus saurem kohlensaurem Salz besteht, und dafs hierauf der bei den obigen Analysen ergebene Ausfall im Kohlensäuregehalt beruht. — Ich hoffe auf dieses merkwürdige Salz später noch einmal zurückkommen zu können.

Bei der Analyse der Mauveïnsalze ist grofse Vorsicht bezüglich des Trocknens derselben nöthig, denn die meisten derselben sind sehr hygroscopisch.

Ich bin jetzt mit der Untersuchung des im Mauveïn enthaltenen ersetzbaren Wasserstoffs beschäftigt und hoffe, dafs diese Untersuchung einiges Licht auf die Constitution dieser Base werfen wird. Ich glaube, dafs sie ein Tetramin ist, obgleich ich bis jetzt noch nicht ein bestimmtes Salz mit mehr als 1 Aeq. Säure erhalten habe.

Bei dem Erhitzen des Mauveïns mit Anilin entsteht ein blauer Farbstoff, welcher sich ohne Zweifel als ein Phenylderivat jener Base ausweisen wird. Wird ein Mauveïnsalz für sich allein erhitzt, so bildet sich auch eine violette oder blaue Verbindung. Mit der Untersuchung dieser Substanzen bin ich jetzt beschäftigt.

Untersuchung des flüchtigen Muskatnufs-Oels;

von *J. Cloëz* *).

Das flüchtige Oel, welchem die Muskatnüsse den aromatischen Geruch und die anregenden Eigenschaften verdanken, läfst sich durch Destillation der zerkleinerten Nüsse mit Wasser nur theilweise erhalten. Vorzuziehen ist das Verfahren, die grob gepulverten Nüsse mittelst Schwefelkohlenstoff oder Aether in einem Extractionsapparat zu behandeln, aus dem Auszug das Lösungsmittel im Wasserbad abzudestilliren und den butterartigen Rückstand im Oelbad auf 200° zu erhitzen oder besser einen Dampfstrom durch denselben zu leiten, um Alles Flüchtige in eine abgekühlte Vorlage übergehen zu lassen.

Das so erhaltene flüchtige Oel ist ein Gemische mehrerer Substanzen. Bei der Destillation beginnt es bei 160°

*) Im Auszug aus Compt. rend. LVIII, 133.

zu sieden; der Siedepunkt steigt rasch auf 168°, erhält sich hier lange constant und steigt zuletzt bis 210°.

Etwa 95 pC. des rohen Oels gehen unterhalb 175° über. Dieses Destillat ist ein Kohlenwasserstoff, welchen man durch Behandlung mit einigen Stücken Aetzkali in der Kälte und nachherige Rectification über etwas Natrium rein erhält. Das rectificirte Oel ist sehr dünnflüssig, wird bei — 18° noch nicht fest, hat bei 15° das specifische Gewicht = 0,8533, ergab bei 244° die Dampfdichte = 4,866; es siedet constant bei 165° und destillirt ohne Zersetzung über. Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Links; sein Molecular-Drehungsvermögen ist = — 13,5°. Sein Geruch erinnert an den der Muskatnüsse; verdünnter nähert sich derselbe dem des Citronenöls; es schmeckt scharf und brennend. Seine Zusammensetzung ist die des Terpentinöls (es ergab 87,66 pC. C und 11,81 pC. H); eben so die Dampfdichte (für $C_{20}H_{16}$ und eine Condensation auf 4 Vol. berechnet sich dieselbe = 4,714).

Mit Luft unter einer Glocke mittelst Quecksilber abgesperrt absorbirt dieses Oel langsam Sauerstoff und wird es dabei weniger dünnflüssig. Durch Chlor wird es lebhaft unter Entwickelung von Chlorwasserstoff angegriffen und zu einem chlorhaltigen zähen, nicht krystallisirbaren Product umgewandelt; Brom wirkt in gleicher Weise ein. In Wasser löst sich das flüchtige Muskatöl nur wenig, in absolutem Alkohol leicht. Ein Gemisch von Muskatöl, Alkohol und Salpetersäure schied, vier Monate lang stehen gelassen, kein krystallisirtes Hydrat aus, was schon dieses flüchtige Oel vom Terpentinöl unterscheidet. Salpetersäure greift das Muskatöl heftig an, es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und als Endproduct entstehen oxalsaures Ammoniak und mehrere andere, nicht näher untersuchte Verbindungen. Con-

centrirte Schwefelsäure löst das Muskatöl unter brauner Färbung, und beim Erhitzen der Mischung entwickelt sich schweflige Säure.

Chlorwasserstoffgas wird bei langsamem Zuleiten in das kalt erhaltene Oel in grofser Menge absorbirt, unter Bildung einer flüssigen, nach bestimmtem Verhältnifs zusammengesetzten Verbindung; aber es entsteht keine feste Chlorwasserstoffsäure-Verbindung. Die flüssige Verbindung siedet bei 194° und destillirt, wenn sie rein ist, ohne Zersetzung zu erleiden. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, von wenig angenehmem aromatischem, dem des s. g. Terpentinöl-Camphers ähnlichem Geruch; ihr specifisches Gewicht ist = 0,9827 bei 15°; sie wirkt auf die Polarisationsebene des Lichtes nicht ein. Ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{16}$, HCl :

gefunden	:	69,99 pC. C;	10,25 pC. H;	19,57 pC. Cl;
berechnet	:	69,56 pC. C;	9,86 pC. H;	20,58 pC. Cl.

Diese Verbindung zersetzt sich bei 160° sehr langsam; bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung wird der ursprüngliche Kohlenwasserstoff wieder abgeschieden; alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium bewirkt Zersetzung ohne Bildung einer Verbindung $C_{20}H_{16}$, HS, und ebenso Ammoniak ohne Bildung eines stickstoffhaltigen Productes.

Ueber das Vorkommen von Nickelvitriol zu Riechelsdorf;

von *R. Fulda.*

Die Reihe der verschiedenen, zu Riechelsdorf in Hessen sich findenden interessanten Mineralien ist neuerdings durch das Vorkommen von natürlichem Nickelvitriole, einer dem Kobaltvitriole von Bieber analogen Bildung, noch vermehrt worden. Interessant macht beide Mineralien ihr aufserordentlich seltenes Auftreten; denn Kobaltvitriol ist bisher nur einmal, und zwar zu Bieber in Hessen vorgekommen, während Nickelvitriol, nach einer Notiz in Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 679 in der Wallace Mine am Huronsee von T. S. Hunt in Form von haarfeinen, anscheinend rhombischen Krystallnadeln und als grünlich-weifse Efflorescenz aufgefunden worden sein soll. Der Nickelvitriol von letztgedachtem Fundorte ergab bei der Untersuchung keine Beimengung, sondern erwies sich als reines $NiO, SO_3 + xHO$ *). Diefs war aber auch die einzige Nachricht, die wir von der Existenz eines natürlichen Nickelvitriols besafsen, und um so mehr Interesse mufste es erwecken, als etwa gegen Mitte vorigen Sommers zu Riechelsdorf ein neues Mineral aufgefunden wurde, das man als ein schwefelsaures Nickelsalz ansprechen mufste.

Dieses Mineral fand sich als secundäre Bildung in der First eines Ortes auf der durch den Friedrichstollen aufgeschlossenen Fortsetzung des Nickel- und Kobalterze sowie Kiese führenden Marienschächter Rückens im Karlstollen-Reviere, und zwar unmittelbar in der aus Kupfernickel, etwas drusigem Schwerspathe (dessen Drusenräume mit Schwefel-

*) Siehe Bischof's chemische und physikalische Geologie, Bd. II, S. 2015 und Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, S. 757.

kies überkleidet waren), gebrächem Grauliegendem und Zechstein bestehenden Gangausfüllungsmasse, am sogenannten Sprunge, 3 Fufs über der Schwarte des Kupferschieferflötzes im Hangenden und 6 Fufs unter der Schwarte des Kupferschieferflötzes im Liegenden des Rückens (Ganges). Dasselbe mufs sich innerhalb weniger Jahre gebildet haben, da der betreffende Ort an dieser Stelle im ersten Quartale 1859 aufgefahren worden war. Leider mufste die First dieses Ortes, an welcher allein das erwähnte Mineral wahrgenommen wurde, kurz nach dessen Auffindung verschalt werden, so dafs mir dadurch die Gelegenheit entging, mich persönlich über die Art und Weise seines Vorkommens zu instruiren.

Die an der fraglichen Stelle eingesammelten Handstücke bestehen sämmtlich aus Brocken von Grauliegendem, die durch einen blätterigen, zum Theil drusigen Schwerspath verkittet erscheinen, worauf zunächst eine Schicht von erdigem, theils apfelgrünem, theils fast ganz weifsem Nickelocker (= Nickelblüthe), meist mit etwas Kobaltblüthe folgt, in dem erst der Nickelvitriol als muschelige, grobfaserige oder haarförmige Varietät eingewachsen erscheint. Zwischen der Nickelblüthe finden sich nicht selten kleine Stückchen von Kupfernickel, die auf ihrer Oberfläche mit einer grünlichen Oxydationskruste überzogen sind und dadurch ihre Umwandlung in Nickelocker bekunden. Selbst in dem Nickelvitriole lassen sich hier und da feine Bruchstückchen dieses Fossiles erkennen, die dann im durchfallenden Lichte als schwarze Pünktchen erscheinen. In den Drusenräumen des Schwerspathes sitzen zum Theil haardünne Nädelchen von Nickelvitriol, theils solche eines schneeweifsen Minerals mit deutlichem Seidenglanze, die wahrscheinlich aus Pikropharmakolith bestehen werden, was sich jedoch wegen ihrer geringen Menge nicht feststellen liefs. In den meisten Fällen ist noch

das zur Unterlage dienende Grauliegende mit Kobaltblüthe schwach angehaucht.

Der Nickelvitriol selbst erschien selten muschelig in undeutlichen, in ihrer Ausdehnung behemmten Individuen, so dafs aus ihnen mit Sicherheit auf das Krystallsystem nicht geschlossen werden konnte. Häufiger tritt er als grobfaserige bis feinstängelige Varietät auf, seltener feinfaserig oder in haardünnen Nadeln. An letzteren war ebenfalls die Krystallform nicht genau zu erkennen, und man konnte nur als basischen Schnitt ein ziemlich gleichseitiges Viereck mit nahezu rechten Winkeln wahrnehmen. Die Vermuthung liegt jedoch nahe, dafs die beobachteten Säulchen dem rhombischen Systeme angehören. Der feinstängelige und faserige Nickelvitriol stellt sich sowohl als gerad-, wie auch eben so häufig als krumm- und geknicktstängelig und faserig dar, meist mit paralleler, seltener mit verworrener Anordnung der Individuen.

Das frische Mineral ist durchscheinend, von muscheligem Bruche. Es zeigt deutlichen Glasglanz, der bei faserigen und haarförmigen Partieen in Seidenglanz übergeht. Seine Farbe ist ein reines Smaragdgrün, das namentlich bei der muscheligen Varietät in dickeren Stücken aufserordentlich characteristisch auftritt. In dünnen Schichten ist die Färbung weniger intensiv und ganz feine Nädelchen erscheinen daher fast farblos. Im Sonnenlichte oder bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. verwittert das Mineral sehr rasch, indem es sich mit einer bläulich-weifsen Schicht überzieht und dann erdig und undurchsichtig erscheint. Im Innern findet man dann oft noch, wenn die Verwitterung nicht zu weit vorgeschritten ist, einen Kern von frischem Vitriole. Bei höherem Grade der Zersetzung zerfällt es wohl auch in ein bläulich-weifses erdiges Pulver. Das Strichpulver ist weifslich mit einem schwachen Stich ins Grüne, der Geschmack zusammenziehend. Das specifische Gewicht wurde = 2,004 gefunden,

und die Bestimmung nach der Kopp'schen Methode, in diesem Falle in reinem Benzol, vorgenommen. Um dabei die Luft, die den Mineralstückchen noch stets adhärirt, zu entfernen, mufste sich mit Aussaugen derselben geholfen werden, da ein Auskochen wegen der sehr leichten Zersetzlichkeit des Minerals als unthunlich erschien. Die Härte scheint nur wenig über 2, etwa bei 2,2 zu liegen. Feine Krystallnädelchen zeigen einen gewissen Grad von Sprödigkeit.

Nach seinem oben erwähnten verschiedenen Vorkommen kann man den Nickelvitriol in folgende drei Abänderungen unterscheiden, und zwar

1) in eine muschelige,
2) eine faserige und dünnstängelige und
3) eine haarförmige Varietät.

Bei der chemischen Untersuchung, die gröfstentheils von Dr. Körner ausgeführt wurde, ergab die qualitative Analyse neben einem Gehalte an Nickel, Schwefelsäure und Wasser noch einen solchen an Arsensäure; aufserdem waren geringe Spuren von Eisen, Kalkerde und Kali eben noch nachweisbar. Bei der Auflösung in Wasser erhält man, auch bei sorgfältiger Auswahl des Materials, stets einen geringen weifslichen Rückstand, der meist aus dem die Unterlage bildenden Nickelocker *) und nur zum sehr geringen Theile aus dem zufällig

*) Interessant ist die Zusammensetzung des Nickelockers, insofern dieselbe sehr zu variiren scheint. Einer Analyse von Stromeyer nach (siehe Hausmann's Mineralogie Bd. II, S. 1012) besteht nämlich die Nickelblüthe von Riechelsdorf aus:

36,97 Arsensäure,
0,23 Schwefelsäure,
37,35 Nickeloxyd mit einer nicht zu scheidenden Menge Kobaltoxyd,
1,13 Eisenoxyd und
24,32 Wasser,

welche Bestandtheile auch alle an den mir vorliegenden Stücken

von den Kryställchen umschlossenen Kupfernickel bestand und den Nickelvitriolindividuen so fest adhärirte, dafs ein Reinerhalten der letzteren nicht wohl möglich war. Seine Quantität betrug bei guter Auslesung des Materials nur 1,6 bis 2,8 pC. und wurde bei der quantitativen Bestimmung, als nicht zur Zusammensetzung des Minerals gehörend, abgerechnet. Bei letzterer wurde erhalten :

		a	*b*
Nickeloxydul	=	26,59	26,76
Schwefelsäure	=	28,42	28,54
Wasser	=	44,83	44,43
Arsensäure	=	0,24	0,27
		100,08	100,00

a nach Dr. Körner's, *b* nach meiner Analyse. Bei *a* wurde nach dem Lösen in Wasser und Bestimmen des Rückstandes zuerst die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, dann nach Reduction der Arsensäure durch schweflige Säure Schwefelarsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, und endlich das Nickel durch Aetzkali niedergeschlagen und als Nickeloxydul bestimmt. Da das Schwefelarsen nicht ganz schwefelfrei war, so wurde zu schärferer Bestimmung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt und dann das Arsen als arsen-

---

nachzuweisen waren, jedoch dergestalt, dafs, abgesehen von dem constanten Wassergehalte, einmal die Arsensäure und das Nickeloxydul durchaus vorherrschte, dagegen keine Spur Eisenoxyd und nur sehr wenig Schwefelsäure zu entdecken war, das andere Mal das Mineral der Hauptmasse nach aus schwefelsaurem Eisenoxyd mit nur wenig arsensaurem Nickeloxydul zu bestehen schien. Der Kobaltgehalt war durchgehends so schwach, dafs er vor dem Löthrohre nur eben noch nachzuweisen war. Die weifsen Varietäten der Nickelblüthe nehmen beim starken Glühen eine apfelgrüne Färbung an und sind demnach wohl ein Gemenge von hauptsächlich arsensaurem Nickeloxydul mit arseniger Säure; eisenreichere Varietäten derselben wurden beim Glühen durch Verlust der Schwefelsäure von Eisenoxyd intensiv roth gefärbt.

saure Ammoniak-Magnesia gefällt und gewogen. Bei *b* wurde nach dem Lösen und Abfiltriren des ungelösten Theiles die Flüssigkeit zur Trockne gebracht, unter Zusatz von dem der angewendeten Probe gleichen Gewichte an Salpeter und dem doppelten an Soda, sodann geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt und Schwefelsäure und Arsensäure als schwefelsaurer Baryt und Schwefelarsen in der Lauge bestimmt, während das Nickeloxydul aus dem Verluste berechnet wurde. Die Wassergehaltsbestimmung wurde in beiden Fällen mit einem zweiten Theile des Probepulvers vorgenommen und bei der Procentberechnung der ungelöste Rückstand gebührend in Abzug gebracht.

Das Resultat der Proben stimmt sehr nahe mit den aus der Formel : $NiO, SO_3 + 7 HO$ berechneten Gehalten von

26,69 Nickeloxydul,
28,47 Schwefelsäure
und 44,84 Wasser
100,00

überein; nur mufs der Gehalt an Arsensäure auffallen, da bekanntermafsen die arsensauren Metallsalze in Wasser unlöslich sind, auch bis jetzt kein Mineral aufgefunden wurde, das aus arsen- und schwefelsaurem Salze bestände, mit Ausnahme des Pittizits, der jedoch sicher nur ein *Gemenge* von arsen- und schwefelsaurem Eisenoxyd ist und als solches nie krystallisirt erscheinen kann. Doch ist es nicht unmöglich, dafs ein schwefelsaures Nickelsalz gewisse Quantitäten von arsensaurem Nickeloxydul aufzulösen im Stande ist, oder Arsensäure als solche mechanisch von den Krystallen umschlossen wird.

Eigenthümlich ist das verschiedene Gebundensein der Wasseratome. Im Sonnenlichte nämlich, oder bei einer Temperatur von 30 bis 40° C., verfällt das Mineral, wie oben angeführt worden, sehr rasch der Verwitterung. Dabei

geht nämlich, wie sich durch mehrtägiges Trocknen bei einer Temperatur von 40° C. ergab, gerade 1 Aeq. Wasser fort und hiernach ist der sich so leicht bildende verwitterte Zustand eine Verbindung mit nur 6 Aeq. Krystallwasser.

Während des Trocknens bis zu 200° C. gingen weitere 5 Aeq. wog, so dafs nur noch 1 Aeq. übrig blieb, das aber so hartnäckig zurückgehalten wurde, dafs es erst zwischen 300 und 400° C. zum Entweichen kam. Man wird es daher als Halhydratwasser bezeichnen können. Bei dieser hohen Temperatur gehen leicht schon *geringe Mengen* von Schwefelsäure fort, und bei noch höherer Hitze bis zum gelinden Glühen verwandelt sich das *ganze Salz* in basisch-schwefelsaures Nickeloxydul. Der vollständig entwässerte Vitriol ist in Wasser schwer löslich und erst durch tagelanges Digeriren wieder vollständig in Auflösung zu bringen.

Hiernach wird man also die Formel für das besprochene Mineral, wenn man von dem geringen Arsensäuregehalt ganz absieht, schreiben können:

$$NiO, SO_3, HO + 6 aq.$$

Künstlich hat man sowohl einen Nickelvitriol mit 7 Aeq., als auch einen solchen mit 6 Aeq. Wasser dargestellt. Ersterer krystallisirt rhombisch und ist isomorph mit $MgO, SO_3 + 7 aq.$ und $ZnO, SO_3 + 7 aq.$; letzterer aber kann sowohl quadratische, wie monoklinische Krystalle liefern, je nach der Temperatur, bei welcher er zur Krystallisation verdampft wird. Bei 30 bis 40° C. nämlich bilden sich smaragdgrüne Quadratoctaëder, bei 50 bis 70° C. grüne monoklinische Krystalle, die mit $MgO, SO_3 + 6 aq.$ isomorph sind, bei gewöhnlicher Temperatur aber bald undurchsichtig und bläulich werden, falls die Krystalle sich nicht aus einer etwas Nickelchlorür oder freie Salzsäure haltenden Lösung abgesetzt haben. Das rhombische Salz verliert, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, 1 Aeq. seines Krystallwassers, wird dadurch undurchsichtig und zeigt

zuweilen beim Zerbrechen im Innern ein Aggregat von Quadratoctaëdern, geht also in das 6 fach-gewässerte quadratische Salz über. Da es sich also bei etwas höherer Temperatur sehr rasch zersetzt, so kann seine Bildung auch nur bei einer niederen Temperatur, und zwar, wie ermittelt, bei 15 bis 20° C. vor sich gehen *).

Das beschriebene Mineral entspricht also vollständig dem künstlichen, 7fach-gewässerten Nickelvitriole und man kann daher aus den Eigenschaften des letzteren einen Schlufs auf das Krystallsystem des natürlichen Salzes, sowie die Temperatur, bei welcher seine Bildung vor sich gegangen sein mufs, ziehen.

Welche Verbindungen es gewesen sein müssen, die namentlich das Material zur Bildung des vorliegenden Secundärproductes hergegeben haben, läfst sich leicht aus dem Vorhergehenden folgern. Das Zusammenvorkommen mit Kupfernickel, sowie der Umstand, dafs die Nickelvitriolkryställchen häufig kleine Stückchen desselben einschliefsen, geben deutlich an die Hand, dafs das Nickeloxydul, wie die Arsensäure, durch Oxydation des Kupfernickels entstanden sind, während die Schwefelsäure sowohl durch Zersetzung der die Drusenräume des Schwerspathes überziehenden Schwefelkieskrystalle, als auch durch einen geringen Schwefelgehalt des Kupfernickels sich gebildet haben kann. Am Einfachsten und defshalb am Wahrscheinlichsten erscheint es mir aber, dafs der Kupfernickel bei seiner Zersetzung sich sowohl zu Nickelocker, als auch vermöge seines Schwefelgehaltes zu geringen

---

*) Siehe darüber: Gmelin, Bd. III, S. 348 bis 350; Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1855, S. 411 bis 413; Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Bd. VII, S. 561; Krystallographische Chemie von Rammelsberg, 1855, S. 99 bis 101 und Dessen „Neueste Forschungen in der krystallographischen Chemie", 1857, S. 43 bis 47.

Mengen schwefelsauren Nickeloxyduls oxydirt hat, worauf durch darüber fliefsendes Wasser letzteres herausgelöst und späterhin durch das Verdunsten des Wassers in reiner Form abgesetzt worden ist.

Schliefslich mögen noch die zur Erkennung des Minerals dienenden, namentlich mit Hülfe des Löthrohres ausgeführten Reactionen hier einen Platz finden. Der natürliche Nickelvitriol löst sich sehr leicht in Wasser zu einer grünen sauren Flüssigkeit auf. Vor dem Löthrohre im Kölbchen erhitzt, giebt er ziemlich viel sauer reagirendes Wasser aus, wobei die Masse selbst aneinander backt und sich aufbläht, dabei gelb und undurchsichtig wird. Auf Kohle erhitzt erglüht er sehr stark und entwickelt dabei so viel schweflige Säure, dafs man die geringen Mengen entweichenden Arsens am Geruche nicht mehr wahrnehmen kann. Mit Soda erhält man auf der Kohle Hepar, in der Borax- und Phosphorsalzperle eine deutliche Nickelreaction. Setzt man das Mineral mittelst der Platinpincette der Spitze der blauen Löthrohrflamme aus, so kann man oft deutlich eine hellblaue Färbung der äufseren Flamme, die durch den geringen Arsengehalt hervorgerufen wird, beobachten.

Untersuchungen über organische Säuren;

von *Aug. Kekulé.*

XI. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodsubstitutionsproducte.

Das Jod, obgleich in seinem chemischen Verhalten im Allgemeinen dem Brom und dem Chlor sehr ähnlich, zeigt

doch einige bemerkenswerthe Unterschiede. Es wirkt in fast allen Fällen weit weniger energisch und es erzeugt z. B. bei Einwirkung auf organische Substanzen niemals Substitutionsproducte. Viele Jodverbindungen besitzen im Gegentheil die Eigenschaft, sich mit Leichtigkeit unter Freiwerden von Jod zu zersetzen.

Diese Verschiedenheit des Jods einerseits und des Chlors und Broms andererseits zeigt sich schon bei den einfachsten Verbindungen, z. B. bei den Verbindungen mit Wasserstoff. Das Chlor vereinigt sich mit Wasserstoff und erzeugt Salzsäure; die Jodwasserstoffsäure dagegen zerfällt leicht in Jod und Wasserstoff. Beide Reactionen können durch dieselbe allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:

$$HD + HD = H_2 + D_2;$$

aber die Zersetzung erfolgt bei Chlor in dem einen, bei Jod dagegen im umgekehrten Sinn. Man könnte sagen, beide Elemente besäfsen bei derartigen Reactionen zwar analoge Eigenschaften, aber diese seien von umgekehrtem Zeichen.

Es schien mir von theoretischem Standpunkt aus wahrscheinlich, dafs diese Eigenthümlichkeit des Jods sich bei allen seinen Verbindungen wiederfinden werde, und ich glaubte erwarten zu dürfen, dafs in allen, oder wenigstens fast allen Fällen, in welchen für das Chlor eine bestimmte Reaction stattfindet, für das Jod gerade die umgekehrte Reaction eintreten werde. Es schien mir unter Anderem wahrscheinlich, dafs Jodsubstitutionsproducte bei Einwirkung von Jodwasserstoff zersetzt werden würden, um unter Abscheidung von Jod und durch Rückwärtssubstitution die normalen Substanzen zu erzeugen.

Die Versuche, die ich bis jetzt in dieser Richtung angestellt habe, haben diese Erwartung bestätigt. Ich beschränke mich für den Augenblick darauf die Versuche anzugeben, die ich über Jodsubstitutionsproducte organischer Säuren ausgeführt habe.

Jodessigsäure. — Die Säure war nach der von Perkin und Duppa angegebenen Methode dargestellt, nur war statt der Monobromessigsäure die leichter darzustellende Monochloressigsäure als Ausgangspunkt benutzt worden.

Bringt man Jodessigsäure mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Jodwasserstoffsäure zusammen, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt; es wird Jod frei und es entsteht Essigsäure.

$$\underset{\text{Jodessigsäure}}{\Theta_2H_3J\Theta_2} + HJ = \underset{\text{Essigsäure.}}{\Theta_2H_4\Theta_2} + J_2$$

Ein aus dem Product dargestelltes Silbersalz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,5700 Grm. gaben 0,3000 Kohlensäure und 0,0942 Wasser.

0,6354 Grm. gaben 0,5396 Chlorsilber und 0,0040 Silber.

	berechnet		gefunden
Θ_2	24	14,37	14,35
H_3	3	1,80	1,83
Ag	108	64,67	64,54
Θ_2	32	19,16	—
	167	100,00.	

Jodpropionsäure. — Die nach Beilstein's Methode durch Einwirkung von Zweifach-Jodphosphor auf Glycerinsäure dargestellte Jodpropionsäure wird ebenfalls von Jodwasserstoff angegriffen, aber die Einwirkung findet weit weniger leicht statt, als bei der Jodessigsäure. Man kann die Jodpropionsäure selbst mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120 bis 150° erhitzen, ohne dafs Zersetzung eintritt; erst bei 180° wird Jod frei und es entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der Propionsäure :

$$\underset{\text{Jodpropionsäure}}{\Theta_3H_5J\Theta_2} + HJ = \underset{\text{Propionsäure.}}{\Theta_3H_6\Theta_2} + J_2$$

Die folgenden Analysen eines aus dem Product dargestellten Silbersalzes lassen über die Zusammensetzung der entstandenen Säure keinen Zweifel.

1. 0,3118 Grm. gaben 0,2278 Kohlensäure und 0,0808 Wasser.
2. 0,3644 Grm. gaben 0,2814 Chlorsilber und 0,0040 Silber.
3. 0,1776 Grm. gaben 0,1358 Chlorsilber und 0,0034 Silber.

	berechnet		gefunden		
			1.	2.	3.
C_3	36	19,89	19,92	—	—
H_5	5	2,76	2,88	—	—
Ag	108	59,67	—	59,21	59,45
O_2	32	17,68	—	—	—
	181	100,00.			

Jodsalicylsäure. — Wenn die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Jodsubstitutionsproducte organischer Säuren sich als eine allgemeine Reaction ausweist, wie mir diefs aus theoretischen Gründen wahrscheinlich erscheint, so ist es einleuchtend, dafs bei directer Einwirkung von Jod auf organische Säuren niemals Jodsubstitutionsproducte entstehen können. Man erinnert sich nun, dafs nach Versuchen von Kolbe und Lautemann *), die später von Lautemann **) allein weiter verfolgt wurden, beim Erhitzen von Jod mit Salicylsäure direct Substitutionsproducte dieser Säure erhalten werden. Eine derartige Bildung von Jodsubstitutionsproducten ist mit der Ansicht, die ich oben ausgesprochen habe, geradezu im Widerspruch und es schien mir daher von ganz besonderem Interesse, die so dargestellten Jodsalicylsäuren der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auszusetzen.

Ich werde gleich die Beobachtungen mittheilen, welche ich über die Bildung der Jodsalicylsäuren gemacht habe; für den Augenblick genügt die Angabe, dafs die von Lautemann vorgeschriebene Methode, wenn man sich streng an

---

*) Diese Annalen CXV, 157.

**) Daselbst CXX, 300.

die Vorschrift hält, genau die Producte liefert, welche Lautemann beschrieben hat.

Ich habe mich zunächst damit begnügt, die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf *Monojodsalicylsäure* zu versuchen. Die angewandte Jodsalicylsäure gab beim Zersetzen mit Natriumamalgam u. s. w. folgenden Jodgehalt :

0,3328 Grm. gaben 0,2836 Jodsilber und 0,0055 Silber.

Daraus berechnen sich . 48,14 pC. Jod;

Die Formel $C_7H_5JO_3$ verlangt 48,11 pC. Jod.

Die Monojodsalicylsäure wird von einer concentrirten wässerigen Lösung von Jodwasserstoffsäure schon unter 100° angegriffen; die Reaction verläuft rasch bei 100°. Die gebildete jodfreie Säure hat alle Eigenschaften der Salicylsäure. Bei der Analyse wurde gefunden :

1. 0,4653 Grm. gaben 1,0306 Kohlensäure und 0,1862 Wasser.
2. 0,3666 Grm. gaben 0,8120 Kohlensäure und 0,1472 Wasser.

Daraus berechnet sich :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
C_7	84	60,87	60,41	60,40
H_6	6	4,35	4,45	4,46
O_3	48	34,78	—	—
	138	100,00.		

Auch bei der Jodsalicylsäure findet also Rückwärtssubstitution statt, nach folgender Gleichung :

$$\underset{\text{Jodsalicylsäure}}{C_7H_5JO_3} + HJ = \underset{\text{Salicylsäure.}}{C_7H_6O_3} + J_2$$

Durch diese Beobachtung ist es wohl bewiesen, dafs die Jodsalicylsäuren nicht durch directe Einwirkung von Jod auf Salicylsäure gebildet werden; denn es ist selbstverständlich, dafs eine Reaction nur dann eintritt, wenn sie in den Bedingungen des Versuchs nicht in umgekehrtem Sinn verlaufen kann. Diese Erfahrung mufste mich natürlich darauf

führen, für die Bildung der Jodsalicylsäuren eine andere Erklärung zu suchen und die Beobachtungen weiter zu ergänzen, die ich schon gelegentlich der Darstellung gemacht hatte.

Ich kann nach meinen Erfahrungen Alles bestätigen, was Lautemann über die Eigenschaften der Jodsalicylsäuren und der Jodphenylsäuren angiebt, aber ich habe andererseits die Ueberzeugung gewonnen, dafs diese Säuren in anderer Weise gebildet werden als man seither annahm. Ich finde sogar unter den von Kolbe und Lautemann gemachten Beobachtungen einige, welche schon darauf hinweisen, dafs die Erklärung, welche man seither für die Bildung dieser jodhaltigen Säuren gab, nicht richtig ist. Man hatte z. B. gefunden, dafs beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod keine Jodwasserstoffsäure gebildet wird, und man hatte sich vergeblich bemüht nachzuweisen, wohin der Wasserstoff kommt, den die Salicylsäure nothwendig verlieren mufs. Man hatte weiter beobachtet, dafs das beim Erhitzen von Salicylsäure mit Jod entstehende Product noch viel freies Jod enthält; man sättigt mit kohlensaurem Natron und fällt dann die jodhaltigen Säuren durch Salzsäure : dabei hätte offenbar — wenn nicht eine andere Reaction stattfände — alles Jod, welches vor dem Zusatz des kohlensauren Natrons als freies Jod vorhanden war, jetzt wieder als solches ausfallen müssen.

Es lag für den Augenblick nicht in meiner Absicht, die Einwirkung des Jods auf Salicylsäure einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen, und es ist mir aus Mangel an Material sogar unmöglich gewesen, diesen Gegenstand so weit zu verfolgen, als ich es gewünscht hätte. Ich halte es nichtsdestoweniger für geeignet, die seither gemachten Beobachtungen einstweilen mitzutheilen.

Beim Schmelzen von Salicylsäure mit Jod oder beim Kochen von Salicylsäure, Jod und Alkohol, findet gar keine Einwirkung statt, und es erklärt sich so, warum der Wasser-

stoff nirgends gefunden werden konnte. Die Jodsalicylsäuren und die Jodphenylsäuren entstehen erst bei dem Verfahren, welches Lautemann einschlug, um die Körper, die er schon gebildet glaubte, zu trennen. Dabei sind nun zwei Stadien zu unterscheiden, die beide, wie ich gleich zeigen werde, die Bildung jodhaltiger Producte zur Folge haben.

Uebergiefst man zunächst das Gemenge von Salicylsäure und Jod (gleichgültig ob es vorher erhitzt war oder nicht) mit kohlensaurem Natron oder mit Aetznatron, so entsteht salicylsaures Natron, jodsaures Natron und Jodnatrium; gleichzeitig aber werden durch Einwirkung des Jods auf die alkalische Lösung der Salicylsäure jodhaltige Producte gebildet. Wird die alkalische Flüssigkeit dann mit Salzsäure versetzt, so wird an den Stellen, an welchen die Salzsäure einwirkt, durch gegenseitige Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und der Jodsäure Jod in Freiheit gesetzt. So lange die Flüssigkeit noch alkalisch ist, kann dieses Jod noch weiter in der oben angedeuteten Weise einwirken. In der sauren Flüssigkeit findet eine andere Reaction statt; das Jod wirkt nämlich durch Vermittelung der noch vorhandenen Jodsäure und es entstehen nochmals jodhaltige Producte.

Ich habe mich zunächst durch wiederholte Versuche davon überzeugt, dafs man alle von Lautemann beschriebenen Substanzen, selbst den rothen Körper, erhält, wenn man Jod und Salicylsäure direct in Natronlauge löst und dann Salzsäure zusetzt. Ich habe weiter festgestellt, dafs die Resultate ganz dieselben bleiben, wenn man statt der Salicylsäure ein salicylsaures Salz in Anwendung bringt.

Bei diesen Versuchen bleibt es unentschieden, ob die jodhaltigen Säuren durch die erste oder die zweite der oben angedeuteten Reactionen gebildet werden. Der rothe Körper entsteht in der alkalischen Flüssigkeit. Erwärmt man z. B. eine schwach alkalische Lösung von salicylsaurem Natron

15*

mit Krystallen von Jod, so scheidet er sich in der Nähe des Jods in reichlicher Menge aus. Er bildet sich also unter ähnlichen Bedingungen wie das Jodoform aus Alkohol oder Essigsäure. Seine Entstehung wird vielleicht, wenn anders die ihm beigelegte Formel richtig ist, durch folgende Gleichung ausgedrückt, welche seine Analogie mit dem Jodoform deutlich hervortreten liefse :

$$C_7H_6O_3 + 3J_2 + 4KHO = C_6H_2J_2O + CO_2 + 4H_2O + 4KJ$$

Salicylsäure — rother Körper.

$$C_2H_4O_2 + 3J_2 + 3KHO = CHJ_3 + CO_2 + 3H_2O + 3KJ$$

Essigsäure — Jodoform.

Es schien mir von theoretischem Gesichtspunkt aus nicht unmöglich, dafs bei dieser Einwirkung des Jods auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure direct Jodsubstitutionsproducte der Salicylsäure, oder durch deren Zersetzung jodhaltige Phenylsäuren entstehen könnten. Man sieht nämlich leicht, dafs durch die Anwesenheit des Alkali's die Bildung der Jodwasserstoffsäure verhindert und so die Ursache entfernt wird, welche die substituirende Einwirkung des Jods unmöglich macht. Man könnte die Bildung der so entstehenden jodhaltigen Säuren beispielsweise durch folgende Gleichungen erklären :

$$C_7H_6O_3 + J_2 + KHO = C_7H_5JO_3 + KJ + H_2O$$

Salicylsäure — Monojodsalicylsäure.

$$C_7H_6O_3 + 2J_2 + 2KHO = C_7H_4J_2O_3 + 2KJ + 2H_2O$$

Salicylsäure — Dijodsalicylsäure.

$$C_7H_6O_3 + 3J_2 + 3KHO = C_6H_3J_3O + CO_2 + 3KJ + 3H_2O$$

Salicylsäure — Trijodphenylsäure.

Ob in diesen Bedingungen wirklich jodhaltige Säuren entstehen, kann nur dadurch festgestellt werden, dafs man die Anwesenheit der Salze dieser Säuren in dem direct entstandenen Product darthut. Kolbe's und Lautemann's *)

*) Diese Annalen CXV, 175, 198.

Versuche geben darüber keinen bestimmten Aufschlufs. Nach den Versuchen dieser Chemiker erhält man durch Eintragen von Jodtinctur in eine kalte Lösung von baryumsalicylsaurem Baryt ein Gemenge der verschiedenen Jodsalicylsäuren (Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure), und zwar gröfstentheils an Baryt gebunden; durch Zusatz von Salzsäure werden dann die Jodsalicylsäuren ausgefällt. Nichts beweist, dafs die jodhaltigen Säuren schon in der alkalischen Flüssigkeit enthalten sind; es ist ebensowohl denkbar, dafs sie erst während des Zufügens der Salzsäure durch die zweite der oben angedeuteten Reactionen erzeugt werden. Es ist weiter schwer verständlich, wie der dijodsalicylsaure Baryt in Lösung sein soll, da dieses Salz nach Lautemann's Angaben aufserordentlich schwer löslich in Wasser ist.

Aus den Versuchen, die ich gleich beschreiben will, ergiebt sich indessen, dafs diese Beobachtung und ihre Interpretation richtig sind und dafs die alkalische Flüssigkeit schon Jodsubstitutionsproducte der Salicylsäure enthält.

Aus dieser Thatsache kann indessen kein Beweis für die Richtigkeit der Ansichten hergeleitet werden, welche Kolbe und Lautemann über die Constitution und die Basicität der Salicylsäure mitgetheilt haben. Man erinnert sich, dafs diese Chemiker die Salicylsäure für absolut einbasisch erklären, und dafs nach ihrer Ansicht das Barytsalz mit 2 Aeq. Baryum baryumsalicylsaurer Baryt ist. Sie sagen : „wir glaubten nämlich bestimmt erwarten zu dürfen, dafs das im Radical befindliche Baryumatom durch Jod unter Bildung von Jodbaryum leicht substituirbar sei, und dafs man so aus dem baryumsalicylsauren Baryt jodsalicylsauren Baryt erhalten werde.“ Eine solche Argumentation könnte für beweisend gehalten werden, wenn nur Monojodsalicylsäure entstünde; sie verliert aber stark an Beweiskraft durch die Beobachtung, dafs gleichzeitig Bijodsalicylsäure und Trijodsalicylsäure ge-

bildet werden, die offenbar nicht aus dibaryumsalicylsaurem Baryt und tribaryumsalicylsaurem Baryt entstehen.

Dafs bei Einwirkung von Jod auf alkalische Lösungen von Salicylsäure direct Jodsubstitutionsproducte der Salicylsäure gebildet werden, ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen.

Giefst man in eine heifse Lösung von Salicylsäure in überschüssigem Barythydrat Jodtinctur, so verschwindet rasch die Farbe des Jods und es scheidet sich aus der alkalischen Flüssigkeit ein jodhaltiges Barytsalz als weifses Pulver aus. Fügt man so viel Jod zu, dafs die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, so werden freie Jodsalicylsäuren gefällt. Die Flüssigkeit scheidet auf Zusatz einer Säure kein Jod aus, sie enthält also keine Jodsäure; der weifse Niederschlag besteht aus Salicylsäure und Jodsalicylsäuren. Wird aus der noch alkalischen Flüssigkeit der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Lösung dann eingedampft, so erhält man Krystallwarzen, die aus den Barytsalzen jodhaltiger Salicylsäuren bestehen.

Man erhält genau dieselben Producte, wenn man statt der Jodtinctur gepulvertes Jod anwendet. Wird die Lösung bis nahe zum Sieden erhitzt, so entsteht eine geringe Menge des mehrfach erwähnten rothen Körpers.

Die Reaction ist ferner genau dieselbe, wenn eine mit Aetzkali versetzte Lösung von salicylsaurem Kali mit Jod erwärmt wird. Man erhält zunächst den rothen Körper. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällen Säuren ein Gemenge von Salicylsäure und Jodsalicylsäuren, aber kein Jod. Wird die direct erhaltene Lösung eingedampft, so bilden sich Krystalle, die aus den Kalisalzen jodhaltiger Salicylsäuren bestehen. Setzt man zur direct dargestellten Lösung der Kalisalze eine Lösung von Chlorbaryum, so scheidet sich ein weifses krystallinisches Pulver von jodsalicylsaurem Baryt aus.

Bei dieser Einwirkung des Jods auf alkalische Lösungen von Salicylsäure entstehen, wie es scheint, wesentlich Jodsubstitutionsproducte der Salicylsäure und nur geringe Mengen von Jodphenylsäuren.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dafs schon beim Auflösen eines Gemenges von Jod und Salicylsäure in Aetznatron (oder kohlensaurem Natron) Jodsalicylsäuren gebildet werden. Ein Theil des Jods wirkt indessen, wenigstens wenn rasch operirt wird, mit Uebergehung der Salicylsäure direct auf das Natron und erzeugt neben Jodnatrium jodsaures Natron. Fügt man dann Salzsäure zu, so scheidet sich vorübergehend Jod aus, aber dieses Jod verschwindet bald, indem es in die organische Substanz eintritt. Die jetzt stattfindende Reaction erklärt sich in folgender Weise.

Wenn Jod bei Gegenwart von Jodsäure auf Salicylsäure einwirkt, so findet Substitution statt. Der Wasserstoff der Salicylsäure tritt nicht an Jod um Jodwasserstoff zu erzeugen, er wird vielmehr von dem Sauerstoff der Jodsäure weggenommen und bildet Wasser. Man umgeht wiederum die Bedingungen, welche es verhindern, dafs bei Einwirkung von Jod allein Substitutionsproducte gebildet werden.

Erhitzt man z. B. Salicylsäure mit Jod, Jodsäure und Wasser zum Sieden, so entsteht eine braune geschmolzene Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dasselbe Product wird erhalten, wenn man Salicylsäure mit Jodsäure und Wasser erhitzt und dann Jodwasserstoffsäure eingiefst. Wird das Product wiederholt mit Wasser ausgekocht, so liefern die ersten Auszüge wesentlich Jodphenylsäuren; das Umgelöste wird stets schwerer schmelzbar; es löst sich zuletzt ausnehmend wenig in siedendem Wasser und besteht dann wesentlich aus Jodsalicylsäuren.

Bei diesem Verfahren entstehen die Jodphenylsäuren in überwiegender Menge und bisweilen wird fast keine Jod-

salicylsäure erhalten. Es erklärt sich diefs daraus, dafs die Jodsalicylsäuren bei Anwesenheit von Jodsäure leicht in Kohlensäure und Jodphenylsäuren zerfallen. Ich habe in der That gefunden, dafs die Salicylsäure und ihre Jodsubstitutionsproducte sich rasch in Kohlensäure und Phenylsäure (resp. Jodphenylsäuren) spalten, wenn man sie mit Wasser und Jodsäure bis gegen 100° erhitzt. Man erhält, wie es scheint, mehr Jodsalicylsäuren und weniger Jodphenylsäuren, wenn man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme vor sich gehen läfst, oder wenn man überschüssige Jodsäure vermeidet.

Die Bildung der Jodsalicylsäuren und der Jodphenylsäuren in den Bedingungen der zuletzt beschriebenen Versuche kann beispielsweise durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden :

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{5\,\Theta_7H_6\Theta_3} + 2\,J_2 + J\Theta_3H = \underset{\text{Monojodsalicylsäure}}{5\,\Theta_7H_5J\Theta_3} + 3\,H_2\Theta$$

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{5\,\Theta_7H_6\Theta_3} + 6\,J_2 + 3\,J\Theta_3H = \underset{\text{Trijodphenylsäure.}}{5\,\Theta_6H_3J_3\Theta} + 5\,\Theta\Theta_2 + 9\,H_2\Theta$$

Ich will endlich noch eines Versuches erwähnen, bei welchem, ähnlich wie bei der von L a u t e m a n n angegebenen Methode, die verschiedenen im Vorhergehenden besprochenen Reactionen zur Bildung der Producte mitwirken. Wenn man salicylsaures Natron, jodsaures Natron und Jodkalium in Wasser löst und die heifse Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich direct ein Gemenge von Jodsalicylsäuren und Jodphenylsäuren aus.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche zeigen wohl zur Genüge, dafs die aus der Salicylsäure entstehenden jodhaltigen Säuren ihre Bildung eigenthümlichen Reactionen verdanken, die ich für den Augenblick nicht weiter verfolgt habe, die mir aber der Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade würdig erscheinen. Ich halte es für wahr-

scheinlich, dafs diese Reactionen die Darstellung auch anderer Jodsubstitutionsproducte ermöglichen werden: ich kann aber dabei nicht verschweigen, dafs einzelne Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, bis jetzt nicht das gewünschte Resultat gaben.

Ich will schliefslich noch bemerken, dafs mir die am Anfang dieser Mittheilung angeführte typische Reaction :

$$HJ + HJ = H_2 + J_2,$$

die sich allgemeiner in folgender Form ausdrücken läfst,

$$RJ + R'J = RR' + J_2,$$

nach verschiedenen Richtungen hin einer weiteren Ausdehnung fähig scheint. Bei dem hohen Interesse, welches ich diesen Reactionen beilege, mag es gestattet sein, hier schon einige der Versuche anzudeuten, mit deren Ausführung ich eben beschäftigt bin.

Man kann zunächst Jodwasserstoff auf jodhaltige Körper einwirken lassen, die keinen Sauerstoff enthalten. Man hätte so Rückwärtssubstitutionen wie die folgenden :

Jodoform $CHJ_3 + HJ = J_2 + CH_2J_2$ . . Methylenjodid

Aethylenjodid $C_2H_4J_2 + HJ = J_2 + C_2H_5J$ . . Aethyljodid u. s. w.

Man kann weiter statt der Jodwasserstoffsäure ein organisches Jodid anwenden, und man kann so vielleicht Synthesen verwirklichen ähnlich den folgenden :

$$C_2H_4J_2 + CH_3J = J_2 + C_2H_4(CH_3)J = C_3H_7J$$

Aethylenjodid Methyljodid Propyljodid.

$$C_2H_3JO_2 + CH_3J = J_2 + C_2H_3(CH_3)O_2 = C_3H_6O_2$$

Jodessigsäure Methyljodid Propionsäure.

$$C_2H_3JO_2 + C_2H_3OJ = J_2 + C_2H_3(C_2H_3O)O_2 = C_4H_6O_3$$

Jodessigsäure Acetyljodid.

XII. Einwirkung von Jodwasserstoff auf mehratomige Säuren.

Man weifs, dafs die schöne von Lautemann aufgefundene Reaction es möglich gemacht hat, mehratomige Säuren

durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in sauerstoffärmere Säuren von sonst gleicher Zusammensetzung überzuführen. Man hat so die Glycolsäure in Essigsäure, die Milchsäure in Propionsäure, die Weinsäure in Aepfelsäure, die Weinsäure und Aepfelsäure in Bernsteinsäure umgewandelt u. s. w. Die Theorie dieser Reductionen ergiebt sich aus dem, was ich in früheren Abschnitten dieser Untersuchungen (Nr. IX und XI) über die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf mehratomige Säuren und über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Jodsubstitutionsproducte mitgetheilt habe.

Die Reaction erfolgt in zwei Stadien. Im ersten wirkt die Jodwasserstoffsäure ähnlich, wie ich diefs für die Bromwasserstoffsäure gezeigt habe; sie erzeugt also, unter Austritt von Wasser, eine Aetherart, d. h. ein Jodsubstitutionsproduct der nächst-sauerstoffärmeren Säure. Im zweiten Stadium wird dieses Jodsubstitutionsproduct von Jodwasserstoffsäure durch Rückwärtssubstitution in die normale Substanz übergeführt.

Man hat z. B. :

$$\text{I.} \quad \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4O_3} + HJ = \underset{\text{Jodessigsäure.}}{C_2H_3JO_2} + H_2O$$

$$\text{II.} \quad \underset{\text{Jodessigsäure}}{C_2H_3JO_2} + HJ = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + J_2$$

Berücksichtigt man dabei, dafs die Jodessigsäure selbst von ziemlich verdünnter Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte angegriffen wird, während die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Glycolsäure offenbar erst in ähnlichen Bedingungen erfolgt wie die der Bromwasserstoffsäure (also bei Anwendung concentrirter Säure und beim Erwärmen), so sieht man leicht, dafs die als Zwischenproduct entstehende Jodessigsäure nicht aufgefunden werden kann. Es ist nämlich klar, dafs bei allen derartigen Reactionen, gleichgültig in welchen Mengenverhältnissen die betreffenden Substanzen angewandt werden, die Zwischenproducte nur dann nach-

weisbar sind, wenn sie in den Bedingungen des Versuchs von dem angewandten Reagens weniger leicht angegriffen werden als die ursprüngliche Substanz. Werden sie leichter angegriffen, so wird das ephemere Zwischenproduct im Moment seines Entstehens weiter zerlegt

Es ist ferner verständlich, warum nur diejenigen mehratomigen Säuren, deren Basicität geringer ist als ihre Atomigkeit, durch Jodwasserstoff reducirbar sind. Die Reduction setzt die Bildung eines Jodwasserstoffäthers (Jodsubstitutionsproductes) voraus; sie kann also nur für Substanzen eintreten, welche alkoholischen Wasserstoff enthalten.

Besondere Berücksichtigung verdient die Jodpropionsäure. Ich habe oben erwähnt, dafs die aus Glycerinsäure dargestellte Jodpropionsäure von Jodwasserstoff verhältnifsmäfsig schwer angegriffen wird, in so fern die Zersetzung erst bei etwa 180° erfolgt. Es wird dadurch wahrscheinlich, dafs die aus Glycerinsäure dargestellte Jodpropionsäure ein anomales Substitutionsproduct ist.

Erwärmt man Milchsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100°, oder selbst auf Temperaturen, die niedriger sind als der Siedepunkt des Wassers, so wird rasch Jod frei und es entsteht Propionsäure. Dabei wird offenbar zunächst eine Monojodpropionsäure erzeugt, die erst bei weiterer Einwirkung von Jodwasserstoff zu normaler Propionsäure wird. Es ist aber klar, dafs die vorübergehend gebildete Jodpropionsäure von der aus Glycerinsäure dargestellten Jodpropionsäure verschieden sein mufs; sie wird, wie die Jodessigsäure, von Jodwasserstoffsäure leicht zersetzt.

Versucht man es, sich von der Bildung der aus Glycerinsäure entstehenden Jodpropionsäure Rechenschaft zu geben, so kommt man zu folgender Ansicht, die mit einiger Wahrscheinlichkeit die Ursache der Verschiedenheit beider Jod-

propionsäuren und die Ursache der Beständigkeit der aus der Glycerinsäure dargestellten Säure andeutet.

$C_3H_6\Theta_2$ Propionsäure		
	$C_3H_5J\Theta_2$ Monojodpropionsäure	
$C_3H_6\Theta_3$ Milchsäure		$C_3H_4J_2\Theta_2$ Dijodpropionsäure.
	$C_3H_5J\Theta_3$ Monojodmilchsäure	
$C_3H_6\Theta_4$ Glycerinsäure		

Man sieht aus den mitgetheilten Formeln, dafs die Glycerinsäure in zweierlei Weise zu Propionsäure reducirt werden kann. Sie wird zunächst bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Monojodmilchsäure erzeugen; diese könnte durch Rückwärtssubstitution Milchsäure bilden, aus welcher dann, durch Wiederholung derselben Reactionen, Monojodpropionsäure und zuletzt Propionsäure entstehen würden. In diesem Sinne verläuft die bis jetzt für die Weinsäure beobachtete Reaction. Man weifs in der That, dafs bei Reduction der Weinsäure durch Jodwasserstoff zunächst Aepfelsäure erzeugt wird, die durch weitere Reduction in Bernsteinsäure übergeht. Die Beständigkeit der von Beilstein aus der Glycerinsäure dargestellten Jodpropionsäure, zusammen genommen mit dem oben angegebenen Versuch über die Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Milchsäure, läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs bei der für die Glycerinsäure bis jetzt untersuchten Zersetzung die Reactionen in anderer Reihenfolge stattfinden. Es scheint als werde zunächst Monojodmilchsäure und aus dieser Bijodpropionsäure erzeugt; diese tauscht bei Einwirkung von Jodwasserstoff zunächst nur 1 Atom Jod gegen Wasserstoff aus und erzeugt so eine Säure von der Zusammensetzung der Monojodpropionsäure :

$$C_3H_4J_2\Theta_2 + HJ = C_3H_5J\Theta_2 + J_2$$

Bijodpropionsäure — Monojodpropionsäure.

Die so erzeugte anomale Jodpropionsäure ist verschieden von der normalen Monojodpropionsäure, aber sie kann doch

bei Einwirkung von Jodwasserstoff (oder Natriumamalgam) *) in Propionsäure übergehen.

Von der Glycerinsäure führen also zwei Wege zur Propionsäure. Der eine über Monojodmilchsäure, Milchsäure und normale Jodpropionsäure, der andere über Monojodmilchsäure, Dijodpropionsäure und anomale Jodpropionsäure, und es ist möglich, dafs durch geringe Modificationen der Versuchsbedingungen willkürlich der eine oder der andere Gang der Reactionen hervorgerufen werden kann.

Dafs die aus Glycerinsäure und wahrscheinlich aus Dijodpropionsäure entstehende Monojodpropionsäure verschieden sein kann von der normalen Monojodpropionsäure, die durch indirecte Substitution aus Propionsäure wird dargestellt werden können und die offenbar bei der Reduction der Milchsäure als ephemeres Zwischenproduct gebildet wird, ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen.

Wenn durch die substituirende Einwirkung des Chlors oder des Broms auf eine organische Substanz ein Substitutionsproduct entsteht, so tritt das Chlor oder das Brom offenbar zunächst an die am Leichtesten zugängliche Stelle; es verdrängt ein bestimmtes Wasserstoffatom. Bei weiterer Einwirkung wird dann ein zweites Wasserstoffatom entzogen und das Chlor oder Brom tritt jetzt an die nächst-zugänglichste Stelle. Aus den so dargestellten Monochlor- und Dichlorsubstitutionsproducten können dann entsprechende Jodsubstitutionsproducte erzeugt werden (z. B. Monojodessigsäure und Dijodessigsäure), und es unterliegt keinem Zweifel, dafs so auch eine Dijodpropionsäure wird dargestellt werden können.

Wenn nun diese Dijodpropionsäure der Einwirkung von Jodwasserstoff ausgesetzt wird, so wird, aller Wahrscheinlich-

---

*) Moldenhauer.

keit nach, dasjenige Jodatom zuerst gegen Wasserstoff ausgetauscht, welches sich an der am Leichtesten zugänglichen Stelle befindet. Die so gebildete anomale Jodpropionsäure unterscheidet sich dann von dem gleich zusammengesetzten normalen Substitutionsproduct dadurch, dafs das Jod an einer anderen Stelle und zwar an einer weniger angreifbaren Stelle enthalten ist. Man könnte die Isomerie beider Säuren etwa durch folgende Formeln ausdrücken :

normale Monojodpropionsäure . . . . $\Theta_3JH_5\Theta_2$
anomale Monojodpropionsäure . . . . $\Theta_3HJH_4\Theta_2$.

Ich bin damit beschäftigt, diese Hypothese durch den Versuch zu prüfen.

Ueber das Valerylen, einen mit dem Acetylen homologen neuen Kohlenwasserstoff; von *Reboul* *).

Die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ besitzen bekanntlich die Eigenschaft, sich direct mit 2 At. Brom zu Verbindungen $C_{2n}H_{2n}Br_2$ zu vereinigen, welche zunächst 1 Mol. Bromwasserstoff verlieren können unter Bildung der einfach-gebromten Substitutionsproducte der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe, und dann noch ein zweites Mol. Bromwasserstoff austreten lassen können, wobei sie sich zu Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n-2}$ umwandeln, welche sich durch einen Mindergehalt an H_2 von den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen unterscheiden. Diese zweite Elimination von Bromwasserstoff, welche bereits für die Bromderivate des Aethylens, des Propylens und des Butylens bewirkt war, ist auch für das einfach-gebromte Amylen möglich; man erhält im letzteren Fall einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$, welcher zu dem Amylen in denselben Beziehungen steht, wie das Acetylen zu dem Aethylen; um an

*) Compt. rend. LVIII, 214.

diese Homologie zu erinnern, bezeichne ich den neuen Kohlenwasserstoff als Valerylen.

Das Valerylen ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von viel geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers, in welchem es unlöslich oder nur sehr wenig löslich ist, und von durchdringendem lauchartigem Geruch; es siedet bei 44 bis 46°, unter 745^{mm} Druck. Seine Molecularformel ist $C_{10}H_8$, 4 Vol. Dampf entsprechend. Die Elementaranalyse ergab 87,31 pC. Kohlenstoff und 12,04 pC. Wasserstoff, während sich 88,23 pC. Kohlenstoff und 11,76 pC. Wasserstoff berechnen; dafs die Analyse etwas zu wenig Kohlenstoff ergab, liegt daran, dafs das Valerylen noch eine Spur Alkohol zurückgehalten hatte. Die Dampfdichte wurde nach Gay-Lussac's Verfahren = 2,3568 gefunden, welche Zahl mit der sich theoretisch berechnenden, 2,354, fast genau übereinstimmt; die Zahl 2,3568 ist übrigens das Mittel von fünf Bestimmungen, die bei 64, 70, 80, 89 und 94° ausgeführt wurden und welche als am Meisten differirende Zahlen 2,342 und 2,372 ergaben.

Das Valerylen ist das jetzt bekannte vierte Glied der Reihe $C_{2n}H_{2n-2}$:

Acetylen	C_4H_2	(Berthelot)
Allylen	C_6H_4	(Sawitsch)
Crotonylen	C_8H_6	(Caventou)
Valerylen	$C_{10}H_8$.	

Man erhält das Valerylen, indem man das einfach-gebromte Amylen mit heifs gesättigter alkoholischer Kalilösung in geschlossenen Röhren einige Stunden lang auf 140° erhitzt. Aus dem Product der Einwirkung scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine aufschwimmende Schichte aus, welche ein Gemische von Valerylen, Alkohol und einfach-gebromtem Amylen ist. Man wascht diese Flüssigkeit zur Beseitigung des Alkohols mit kaltem Wasser, und scheidet dann durch Destillation das sehr leicht flüchtige Valerylen von dem bei 114 bis 116° siedenden einfach-gebromten Amylen.

Das Valerylen wird durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, selbst bei mehrtägiger Berührung mit derselben, nicht absorbirt.

Mit dem Brom verbindet es sich mit solcher Energie, dafs man dafür Sorge tragen mufs, das Brom nur tropfenweise zu dem mittelst einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz kalt gehaltenen Kohlenwasserstoff treten zu lassen; bei diesem Verfahren bilden sich nur einige unerhebliche Dampfwolken von Bromwasserstoffsäure. Unter diesen Umständen vereinigt sich das Valerylen, wie das Amylen, nur mit 2 At. Brom zu einer Verbindung $C_{10}H_8Br_2$ *).

Diese Verbindung läfst sich nicht unzersetzt verflüchtigen; sie beginnt bei etwa 168° zu sieden, unter schwacher Bräunung und Entwickelung einiger Dämpfe von Bromwasserstoffsäure; aber der Siedepunkt steigt, während zugleich die Masse sich mehr und mehr schwärzt und dickere Dampfwolken von Bromwasserstoffsäure sich zeigen. Die Destillation wurde unterbrochen, als der Siedepunkt auf 195° gestiegen war, zu welcher Zeit etwa zwei Dritttheile der Flüssigkeit übergegangen waren; bei der Analyse ergab das Destillat für den Kohlenstoff-, den Wasserstoff- und den Bromgehalt Zahlen, welche mit den für die Formel $C_{10}H_8Br_2$ sich berechnenden übereinstimmten.

Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wird die Bromverbindung des Valerylens zersetzt unter Bildung von Bromkalium und einer bromhaltigen flüchtigen Flüssigkeit, welche noch stärker lauchartig riecht, als das Valerylen, und

*) Wird diese Bromverbindung zusammen mit überschüssigem Brom in geschlossenen Röhren stehen gelassen, so vereinigt sie sich mit einer neuen Menge Brom zu einem festen Product, vielleicht der Verbindung $C_{10}H_8Br_4$; aber bei dem Oeffnen der Röhren entweicht Bromwasserstoffsäure. Ich habe übrigens zu wenig Substanz gehabt, um eine Analyse auszuführen, und werde hierauf später zurückkommen.

welche sich mit Lebhaftigkeit mit dem Brom verbindet. Es ist mir wahrscheinlich, dafs diese Flüssigkeit gebromtes Valerylen ist, welches aus der Bromverbindung des Valerylens eben so entsteht, wie das gebromte Amylen aus der Bromverbindung des Amylens, und dafs, wenn man es wiederum der Einwirkung alkoholischer Kalilösung unterwirft, es HBr ausscheiden und sich zu einem neuen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_6$ umwandeln mufs, welcher H_4 weniger enthält, als der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, das Amylen. Mangel an Substanz hat mich verhindert, diese Untersuchungen zu verfolgen, welche ich fortsetzen werde, sobald ich über eine neue Menge Valerylen verfügen kann.

Ueber Everniin, Pectin und eine neue glycogene Substanz;

von Dr. ***Fr. Stüde.***

Ueber Everniin.

Jene glycogene Substanz, welche ich im vorigen Jahre darstellte und *Everniin* nannte *), habe ich etwas genauer untersucht und ich theile das Resultat meiner Untersuchung im Nachstehenden mit.

Das Everniin bildet ein gelblich-weifses Pulver, welches unter dem Mikroscop ganz amorph erscheint. Es ist geschmack- und geruchlos, quillt im kalten Wasser auf und löst sich sehr leicht in demselben beim Erwärmen. In Kali- und Natronlauge, so wie in verdünnten Säuren ist das Everniin

---

*) Henle und Pfeufer's Zeitschrift.

sehr leicht löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Aus der wässerigen, alkalischen und sauren Lösung wird es durch Alkohol und Aether, aus der wässerigen durch neutrales essigsaures Bleioxyd und Ammoniak gefällt Letztgenannter Niederschlag ist in Essigsäure löslich. Der Eisessig schlägt es ebenfalls aus der wässerigen Lösung nieder, wenn er, wie bei den Glycogenlösungen, im grofsen Ueberschufs zugesetzt wird. Das Everniin besitzt die Eigenschaft Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd in Lösung zu halten. Das Schwefelblei wird auf Zusatz von Kalilauge wieder ausgeschieden. Mit Jodtinctur, eben so mit der Lösung von Jod in Jodkalium erhält man *keine* Reaction auf Everniin. Verdünnte Säuren führen es sehr schnell in Traubenzucker über, Speichel scheint ohne Einwirkung auf Everniin zu sein. Die wässerige Lösung des Everniins besitzt eine opalisirende Färbung und je nach der Concentration eine mehr oder weniger schleimige Consistenz.

Um die procentische und atomistische Zusammensetzung des Everniins möglichst genau festzustellen, habe ich zwei Elementaranalysen, die mit allen Cautelen ausgeführt wurden, von demselben gemacht. Die erste ergab in 100 Theilen völlig getrockneter Substanz :

35,8	Kohlenstoff
7,2	Wasserstoff
57,0	Sauerstoff
100,0.	

Die zweite Analyse stimmte mit der ersten bis auf einige sehr geringe Differenzen vollkommen überein. Sie ergab in 100 Theilen getrockneter Substanz :

35,5	Kohlenstoff
7,6	Wasserstoff
56,9	Sauerstoff
100,0.	

Zieht man aus diesen procentischen Zahlen das Mittel,

so wird sich ohne viel Zwang die Formel $C^{12}H^{14}O^{14}$ für das Everniin daraus berechnen lassen.

Das Everniin kann dargestellt werden durch Auskochen der Evernia Prunastri. Diese Methode ist jedoch zu weitläufig und mühevoll. Eine leichtere und bequemere Gewinnungsart stützt sich auf die Löslichkeit der Substanz in Kali- oder Natronlauge. Man übergiefst eine Quantität der Flechte mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, läfst dieselbe mit der Flechte bei gewöhnlicher Zimmertemperatur so lange in Berührung, bis sie eine dunkelgrüne Färbung angenommen hat, und filtrirt sie ab. Die Flüssigkeit enthält neben dem Everniin den Farbstoff der Flechte. Giefst man die hinreichende Quantität Alkohol zu, so fällt die glycogene Substanz in Form von bräunlichen Flocken nieder, die man durch wiederholtes Auflösen in Wasser, durch Kochen mit Thierkohle und Behandeln mit Alkohol oder Aether von dem Farbstoffe reinigen kann. Zugleich mit dem Everniin scheiden sich einige in Alkohol unlösliche Salze aus. Diese entfernt man am Besten dadurch, dafs man die wässerige Everniinlösung bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit lang stehen läfst, worauf die Salze herauskrystallisiren. Man trocknet die gereinigte Substanz bei gelinder Wärme und zerreibt sie getrocknet in einem Mörser, worauf man ein Pulver von gelblich-weifser Farbe erhält. Das Everniin, dargestellt aus der Flechte, die im Spätherbst und zu Anfang des Winters gesammelt wurde, scheint nach meinen Untersuchungen weder in Bezug auf seine Reactionen, noch auf die Quantität seines Vorkommens in der Flechte von demjenigen abzuweichen, welches zur Zeit des Frühlings und des Sommers aus derselben gewonnen wurde.

Was das Vorkommen des Everniins betrifft, so kann ich bis jetzt nur so viel sagen, dafs es ein Hauptbestandtheil der Evernia Prunastri, einer allgemein verbreiteten Flechte ist,

welche je nach der Gegend in verschiedenen Spielarten vorkommt. Ob es auch in der Borrera ciliaris vorhanden ist, d. h. ob jene glycogene Substanz, die ich aus der Borrera ciliaris dargestellt habe, welche dieselben Reactionen wie das Everniin zeigte, mit diesem letzteren identisch ist, oder ob beide sich noch durch gewisse Reactionen von einander unterscheiden, habe ich bis jetzt nicht untersuchen können. Eben so wenig kann ich bis jetzt über das Vorkommen des Everniins in anderen Pflanzen Auskunft ertheilen.

Vergleicht man nun das Everniin mit einer jeden anderen glycogenen Substanz, so findet man, dafs es allerdings die meisten Eigenschaften mit den anderen glycogenen Substanzen theilt, dafs es aber mit keiner von ihnen identisch zu setzen ist. Ich habe seine differenzielle Diagnose schon früher angegeben, wefshalb ich sie hier übergehe. So viel aber sei nochmals gesagt, dafs es nach den Untersuchungen, die ich wieder mit demselben sorgfältig angestellt habe, *als eine für sich dastehende Substanz* zu betrachten sei. Seine möglicherweise günstige Wirkung bei Bleikrankheiten, wegen des Suspendirtwerdens des Schwefelbleies bei seiner Anwesenheit, sei hier nur nochmals angedeutet, weil die Sache theoretisch betrachtet doch Werth zu haben scheint. Etwas näher erörtert habe ich sie schon früher, wefshalb ich hier nicht weiter darauf eingehe.

Ueber Pectin.

Die wichtigsten Arbeiten über das Pectin sind noch immer die Abhandlungen von Braconnot und Fremy (diese Annalen XXXV, 318), obgleich sie bereits vor einer Reihe von Jahren erschienen. Die benannten Arbeiten bilden noch immer den Ausgangspunkt für die Untersuchungen über diese Substanz und deren Derivate und sind mit einer Gründlichkeit bearbeitet, dafs es mir kaum möglich war, noch etwas Neues

hinzuzufügen. Die wichtigsten Angaben von Braconnot und Fremy habe ich nur bestätigen, weniges berichtigen können. Einige Zeit später als diese Arbeiten erschien eine Abhandlung von Chodnew (Pectin, Pectinsäure und Metapectinsäure, diese Annalen LI, 355), die ebenfalls werthvolle Angaben über das Pectin und seine Säuren enthält. Ich habe die benannten Arbeiten im Grofsen und Ganzen einer Untersuchung unterworfen und bin dabei zu Resultaten gelangt, die in den meisten Punkten mit denjenigen der drei Forscher übereinstimmend waren, in einigen jedoch von jenen abwichen.

Nach meinen nochmaligen Untersuchungen ist das Pectin eine weifse, geschmack- und geruchlose Substanz, die unter dem Mikroscop keine Organisation zeigt. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkalien und Säuren, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Seine wässerige Lösung hat eine opalisirende Färbung, seine Lösung in Alkalien und Säuren ist farblos. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Alkohol und Aether so wie durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt das Pectin für sich nicht, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak. Fremy giebt an, dafs die wässerige Pectinlösung durch längeres Stehen die Eigenschaft erlange, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag zu geben. Diese Angabe kann ich nicht bestätigen. Ich habe Pectinlösungen acht Tage und länger an der Luft stehen lassen und immer nur mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak einen Niederschlag hervorbringen können. Die Bleioxydniederschläge sind in Essigsäure oder in Natron- und Kalilauge löslich, nicht aber in Ammoniak. Schwefelsaures Kupferoxyd fällt das Pectin aus wässeriger Lösung eben so wie basisch-essigsaures Bleioxyd; dieser Niederschlag ist ebenfalls in Kali- oder Natronlauge löslich. Jod bewirkt keine Reaction auf Pectin, auch nicht

die Lösung von Jod in Jodkalium. Durch verdünnte Säuren wird das Pectin nicht in Traubenzucker umgewandelt. Eisessig bewirkt in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag, auch dann nicht, wenn er im grofsen Ueberschufs zugesetzt wird. Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd werden bei Anwesenheit des Pectins nicht in Lösung gehalten.—Was die Einwirkung von *Säuren* auf das Pectin betrifft, so wird letzteres, nach Chodnew's richtiger Angabe, durch Salzsäure rosenroth gefärbt, eben so durch Schwefelsäure. Salpetersäure bewirkt in Pectinlösungen einen leichten weifsen Niederschlag, der Schleimsäure sein soll. Fremy erhielt diesen Niederschlag beim Erhitzen der Pectinlösung mit überschüssiger Salpetersäure. Man kann ihn auch erhalten ohne zu erhitzen, wenn man Pectin in Berührung mit Salpetersäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst.

Die Angaben von Braconnot und Fremy in Betreff der Einwirkung von *Alkalien* auf das Pectin und die Pectinsäure habe ich bestätigt gefunden. Pectin verwandelt sich sehr bald, mit Alkalien in Berührung gebracht, in Pectinsäure (Braconnot), und diese, durch weitere Behandlung mit Alkalien, in Metapectinsäure (Fremy). So weit ich die Eigenschaften beider Säuren habe prüfen können, kann ich die Angaben von Braconnot und Fremy über dieselben bestätigen. Die von Chodnew angegebene pectinige und Ueberpectinsäure habe ich leider aus Mangel an Zeit weder auf ihre Existenz, noch auf ihre Eigenschaften untersuchen können.

Um das Pectin darzustellen kann man verschiedene Wege einschlagen.

Braconnot gewann das Pectin aus Aepfeln u. s. w. dadurch, dafs er den Saft derselben durch Kochen von dem vegetabilischen Eiweifs befreite und das Filtrat mit Alkohol versetzte. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol erhielt er das Pectin rein.

Eine bequeme Darstellung des Pectins stützt sich auf die Fällbarkeit desselben durch basisch-essigsaures Bleioxyd. Diese Art der Gewinnung sichert auch zugleich im hohen Grade vor der Beimengung anorganischer Bestandtheile. Ich habe mir das Pectin aus weifsen Rüben dargestellt und zwar in folgender Weise. Eine Quantität fein geriebener Rüben wurde mit destillirtem Wasser übergossen und einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die darauf ausgeprefste trübe Flüssigkeit wurde durch einmaliges Aufwallen auf dem Feuer von dem Eiweifs befreit und filtrirt. Sie war jetzt klar und opalisirend. Ich versetzte sie alsbald mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, worauf sich Pectinbleioxyd neben einer Quantität von schwefelsaurem Bleioxyd in Form eines weifsen Niederschlages ausschied. Dieser wurde abfiltrirt und nachdem er mit einer hinreichenden Quantität Wasser übergossen war, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Pectin ging dabei, indem es sich von dem Blei trennte, in Lösung und wurde aus derselben, nachdem sie hinlänglich concentrirt war, durch Alkohol gefällt. Abfiltrirt, getrocknet und zerrieben stellte das Pectin eine Substanz von oben beschriebener Beschaffenheit dar.

Setzt man zu der ursprünglichen Pectinlösung *neutrales* essigsaures Bleioxyd anstatt des basischen, so erhält man ebenfalls einen weifsen, aber nicht so voluminösen Niederschlag, der kein Pectin enthält, sondern neben dem schwefelsauren Bleioxyd eine Verbindung von Bleioxyd mit einer *glycogenen Substanz*, von welcher ich nachher noch einiges erwähnen werde.

Eine weitere Methode, durch welche man ebenfalls sehr reines Pectin erhalten kann, ist folgende: Man dampft das ursprüngliche von Eiweifs befreite Filtrat bis zur Syrupdicke ein und setzt Alkohol zu. Es fällt neben einigen in Alkohol unlöslichen Salzen das Pectin und die eben erwähnte gly-

cogene Substanz aus. Alles Gefällte löst man in Wasser auf, reinigt das Pectin und die glycogene Substanz durch Kochen mit Kohle von dem ihnen anhängenden Farbstoffe und läfst aus dem Filtrate die Salze herauskrystallisiren. Hat man die Lösung von diesen letzteren befreit, so behandelt man dieselbe mit etwas verdünnter Schwefelsäure, wodurch die glycogene Substanz in Zucker verwandelt wird und somit die Eigenschaft verliert, durch Alkohol gefällt zu werden. Setzt man also jetzt Alkohol zu, so fällt das Pectin allein aus.

Fremy deutet an, dafs man vielleicht vollkommen reines Pectin auf folgende Weise erhalten könne : Man solle unreife Früchte so lange auswaschen, bis sie keine saure Reaction mehr zeigten und bis alles Lösliche gelöst sei. Setze man jetzt Schwefelsäure zu, so bilde sich wieder Pectin und diefs sei wahrscheinlich ganz rein. Die aprioristische Annahme Fremy's habe ich bestätigt gefunden.

Indem ich Pectin, welches auf diese Weise dargestellt war, verbrannte, blieb entweder gar keine, oder doch nur aufserordentlich wenig Asche zurück. — Was nun *das Vorkommen* des Pectins betrifft, so ist es eine allgemein bekannte und begründete Thatsache, dafs es sich in vielen Früchten und zwar am Meisten zur Zeit der Reife findet. Ueber das Entstehen der Substanz aber in den Früchten ist man im Zweifel gewesen. Man wufste, dafs die Substanz in den unreifen Früchten nicht vorhanden ist, dafs sie aber nach und nach, je mehr sich jene der Reife nähern, in denselben entsteht und dafs die Früchte zur Zeit der Reife eine aufserordentliche Menge von Pectin enthalten. Den Grund des Entstehens und der Vermehrung der Substanz sucht Fremy in folgenden Vorgängen : Es soll nach ihm in den Früchten eine in Wasser unlösliche Substanz vorhanden sein, die sich durch Säuren sehr schnell in Pectin verwandelt. Er gab dieser Substanz keinen Namen, weil er sie nicht isoliren

konnte. In den unreifen Früchten nun kann die Säure, die sich in den Zellen befindet, wegen der dicken Wände derselben noch nicht auf die aufserhalb der Zellen liegende „grüne, ziemlich consistente Materie“ einwirken; später aber kommen beide dadurch, dafs die Zellen gröfser und defshalb dünnwandiger werden, in nähere Berührung mit einander, bis die Zellenwände endlich zerreifsen und ihren Inhalt frei nach aufsen entleeren. Durch letzteren Vorgang kann die Säure unmittelbar auf die unlösliche Materie einwirken und sie in das lösliche Pectin verwandeln. Die unlösliche Materie kann, wie Fremy angiebt, keine Cellulose sein, weil diese mit Säuren ein solches Verhalten nicht zeigt. — Wenn man die Beschreibung von Fremy bis hierher liest, so glaubt man nicht, dafs er an dem Vorhandensein dieser unlöslichen Materie von organischer Beschaffenheit zweifelt. Später aber läfst er selbst Zweifel daran aufkommen, indem er sagt, dafs diese unlösliche Materie wohl weiter nichts wäre, als Pectin an Kalk gebunden. Er habe nämlich, wenn er Säuren zu dieser unlöslichen Materie setzte, viel Kalk in der Flüssigkeit gefunden.

Diesen Versuch Fremy's habe ich wiederholt und zwar mit demselben Resultate. Da mir keine unreifen Früchte bei jetziger Jahreszeit zu Gebote standen, so half ich mir in folgender Weise. Ich wusch fein zerriebene reife weifse Rüben so lange mit Wasser aus, bis letzteres farblos ablief und sich keine Salze mehr in demselben befanden. Setzte ich jetzt zu der mit frischem Wasser übergossenen Masse Schwefelsäure, so nahm das Wasser nach und nach eine schleimige Consistenz an und sowohl Pectin als Kalk waren leicht nachzuweisen. Der Pectin- und Kalkgehalt des Wassers war aber im Verhältnifs zu der Menge der angewendeten Substanz ein ziemlich geringer. Ich zweifle nach diesem Versuche nicht, dafs das Pectin in den Früchten ursprünglich

an Kalk gebunden vorkommt und dafs es durch Einwirkung einer Säure frei wird. Eine Substanz, wie man sie sich immer gedacht hat, ganz organischer Natur, die in Wasser unlöslich ist und durch Fermente oder sonstige Agentien in das lösliche Pectin *übergeht* (Pectose), existirt nicht. Die unlösliche Substanz, welche existirt, ist *organisch-unorganischer Natur und läfst das Pectin durch einen einfachen chemischen Vorgang, durch das Hinzutreten einer Säure*, frei *werden.*

Dafs *der Zucker* in den Früchten nicht aus dem Pectin hervorgeht, davon hat sich schon Fremy überzeugt. Man mag Pectin mit verdünnten Säuren behandeln so lange man will, man erhält keinen Zucker. Chodnew dagegen spricht sich mit voller Bestimmtheit dahin aus, dafs das Pectin in Zucker überginge. Einen eigentlichen Grund dafür giebt er aber selbst nicht an. Er äufsert nur, dafs es nicht anders denkbar sei, dafs das Pectin sich in Zucker verwandele, da man keine anderen Substanzen in den Früchten habe, aus welchen derselbe hervorgehen könne. Dafs Chodnew hier im Irrthume ist, brauche ich wohl kaum zu erwähnen. Ich will nur an das Amylum und die Glucoside erinnern. Er spricht allerdings das Amylum den Rüben ab; damit begeht er aber einen neuen Irrthum.

Ueber die Zuckerbildung in den Früchten habe ich keine weiteren Versuche gemacht, wefshalb ich nicht näher darauf eingehe. Ich wollte nur Chodnew's Ansicht als nicht stichhaltig dargestellt haben.

Was nun noch *die glycogene Substanz* betrifft, welche ich schon oben erwähnte, so kann ich nur Weniges davon sagen, da ich sie noch nicht für sich dargestellt habe, sondern nur aus einigen Reactionen auf ihre Existenz und auf ihre Eigenschaften schliefsen konnte. Die wenigen Eigenschaften, welche ich bis jetzt an ihr erkannt habe, sind folgende:

Sie ist leicht löslich in Wasser, unlöslich aber in Alkohol. Sie verwandelt sich leicht mit Schwefelsäure behandelt in Zucker, wird mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt und zeichnet sich besonders dadurch aus, dafs sie mit Jodtinctur eine sehr *schöne violette* Farbe giebt.

Diese Substanz scheint eine eigenthümliche zu sein, da ich nicht wüfste, bei welcher anderen glycogenen Substanz ich alle diese Eigenschaften anbringen könnte. In allen weifsen Rüben scheint sie nicht zu existiren, da ich manche antraf, bei deren wässerigem Auszuge Jod ohne Einwirkung blieb. Ob dieser Auszug wirklich die Substanz nicht enthielt, oder ob sich dieselbe bereits durch irgend einen chemischen Vorgang in Zucker verwandelt hatte, kann ich zur Zeit nicht entscheiden.

Würzburg, im Februar 1864.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbe-Institutes in Berlin.

III. Notiz über die Einwirkung von Phenylsäure und Anilin auf Harnstoff;

von *Adolf Baeyer*.

Beim Erhitzen einer Säure mit Harnstoff entsteht im Allgemeinen das entsprechende Amid, indem das austretende Wasser mit dem Harnstoff kohlensaures Ammoniak bildet.

Wenn die Phenylsäure sich eben so verhielte, so würde sich beim Erhitzen derselben mit Harnstoff Anilin bilden müssen, wie dieses ja schon beim Erhitzen mit Ammoniak allein unter erhöhtem Drucke entsteht. Es scheint hierbei aber die hohe Temperatur ganz wesentlich zu sein, da beim Erhitzen der Phenylsäure mit Harnstoff keine Spur von Anilin gebildet wird, und die Säure überhaupt gar nicht in die Reaction mit eintritt, sondern völlig unverändert bleibt. Es zerfällt unter diesen Umständen der Harnstoff, gerade so als wenn man ihn allein erhitzt, in Ammoniak und Biuret, und das Kreosot spielt dabei keine weitere Rolle, als dafs es das Ammoniak aufnimmt.

Erwärmt man die beiden Substanzen einige Stunden auf 150 bis 160°, so löst sich der Harnstoff auf, es findet nicht die geringste Gasentwickelung statt und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer mit phenylsaurem Ammoniak durchtränkten Masse von Biuret. Zur Entfernung der Phenylsäure wascht man die Substanz mit Aether, kocht die wässerige Lösung mit Bleioxydhydrat, entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft zur Krystallisation ein. Die Ausbeute ist beträchtlich.

Das Biuret zeigte ganz das Verhalten des aus Harnstoff nach der Wiedemann'schen Vorschrift dargestellten und gab die rothe Färbung mit Kali und Kupfervitriol.

Erhitzt man Harnstoff mit dem dreifachen Gewichte Anilin einige Zeit auf 150 bis 170°, so löst sich der Harnstoff auf, es findet eine reichliche Entwickelung von Ammoniak statt und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse. Diese liefert nach öfterem Umkrystallisiren aus Weingeist farblose Nadeln, die nach den Eigenschaften und einer Kohlen- und Wasserstoffbestimmung nichts anderes sind

als Diphenylharnstoff. Die Reaction verläuft demnach folgendermafsen :

$$N_2COH_4 + 2\,N(C_6H_5)H_2 = N_2CO(C_6H_5)_2H_2 + 2\,NH_3.$$

Der hierbei stattfindende Uebertritt des Phenyls aus dem Anilin in den Harnstoff gewinnt Interesse durch die merkwürdige Bildung des Anilinblau's aus dem Anilinroth beim Erhitzen des letzteren mit Anilin, welche, wie Hofmann gezeigt hat, ebenfalls auf dem Austausche von Phenyl gegen Wasserstoff zwischen Rosanilin und Anilin beruht. Die Ausbeute an Diphenylharnstoff ist übrigens so bedeutend, dafs die beschriebene Methode wohl die zweckmäfsigste zur Darstellung dieses Körpers sein dürfte.

IV. Ueber eine Verbindung von Cyanamid mit Aldehyd;

von *C. A. Knop.*

Aldehyd löst Cyanamid auf und verwandelt sich mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 24 Stunden in einen festen Körper, der mit Copalharz Aehnlichkeit hat. Beim Erwärmen geht die Einwirkung schneller von statten, die Masse erhitzt sich aber dabei so, dafs sie unter Bräunung zersetzt wird. Das Harz löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und wird daraus durch Aether in weifsen amorphen Flocken gefällt, die beim Trocknen wieder ein gelbliches sprödes Harz liefern. Die Analyse des so gereinigten Körpers gab folgende Zahlen, welche zu der Formel $N_6C_9H_{14}O$ führen :

	Berechnet	Gefunden
C_9	48,8	48,2
H_{14}	6,3	6,4
N_6	37,8	37,3
O	—	—

Die Reaction findet demnach so statt, dafs 3 Mol. Cyanamid sich mit 3 Mol. Aldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigen, nach folgender Gleichung :

$$3\,N_2CH_2 + 3\,C_2H_4O = N_6C_9H_{14}O + 2\,H_2O.$$

Versetzt man die alkoholische Lösung der Substanz mit Anilin, Chloroform oder Benzol, so scheidet sich dieselbe in Blättchen ab, die aber nicht krystallinisch zu sein scheinen. In Schwefelkohlenstoff ist der Körper unlöslich und besitzt denselben Brechungscoëfficienten wie diese Flüssigkeit, so dafs er darin suspendirt nicht wahrgenommen werden kann. Beim Erhitzen zersetzt sich derselbe mit einemmale durch die ganze Masse und verwandelt sich in eine braune Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Bei stärkerem Erwärmen destillirt ein Oel über und es tritt der Geruch nach einer organischen Base auf.

Was die Constitution der Verbindung betrifft, so kann man dieselbe mit dem Hydrobenzamid vergleichen, wenn man 1 Mol. Wasser davon abzieht. Wie nämlich bei der Bildung des letzteren 3 Mol. Bittermandelöl auf 2 Mol. Ammoniak einwirken, indem 6 H durch dreimal C_7H_6 ersetzt werden, so werden in unserem Falle 6 H durch 3 C_2H_4 in 3 Mol. Cyanamid ersetzt :

$$N_2\begin{cases}C_7H_6\\C_7H_6\\C_7H_6\end{cases} \qquad N_6C_3\begin{cases}H_2\\H_2\\H_2\end{cases} \qquad N_6C_3\begin{cases}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{cases} + H_2O$$

Hydrobenzamid. Verdreifachtes Cyanamid. Neue Verbindung.

Gegen Baldrianaldehyd verhält sich das Cyanamid in ähnlicher Weise und liefert damit auch einen harzartigen Körper, der aber nicht weiter untersucht wurde.

Umkehrung der Absorptionsstreifen im Didymspectrum;

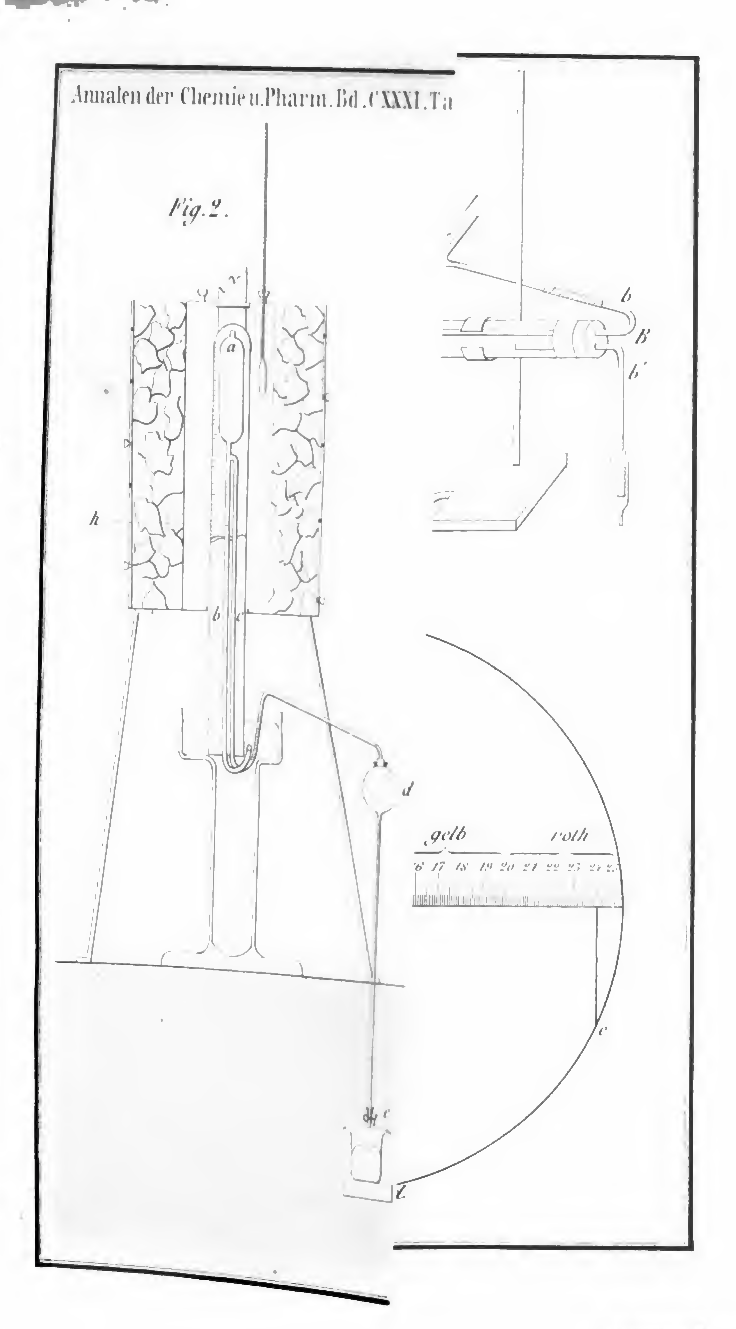
von *R. Bunsen.*

Es ist mir durch einen Versuch, den ich auf Professor Kirchhoff's Veranlassung angestellt habe, gelungen, die dunkeln Linien, welche das Absorptionsspectrum der Didymoxydlösungen zeigt, in helle Spectrallinien zu verwandeln. Schmilzt man eine kleine Quantität Didymoxyd mit phosphorsaurem Natron-Ammoniumoxyd so lange in der Glühhitze zusammen, bis die Masse blasenfrei und durchsichtig geworden ist, so erhält man nach dem Erkalten ein amethystfarbiges Glas, welches zwischen den Spalt des Spectralapparats und eine den letzteren beleuchtende Lichtquelle gebracht das characteristische Absorptionsspectrum der Didymoxydverbindungen erzeugt. Wählt man als Lichtquelle einen haarfeinen glühenden Platindraht, dessen Bild man mittelst einer kleinen Linse von kurzer Brennweite in geeigneter Weise auf den Spalt fallen läfst, und bringt man zwischen diese Lichtquelle und die Linse das zu durchstrahlende, in eine Platinspirale eingeschmolzene Didymglas, so sieht man im Spectralapparat die stärkeren Absorptionslinien des Didyms und ganz besonders den neben der Fraunhofer'schen Linie D befindlichen Hauptstreifen αDi mit voll-

kommener Deutlichkeit. Wird das in der Platinspirale befindliche, von einem Halter getragene Didymglas durch eine nichtleuchtende darunter gestellte Flamme allmälig erhitzt, so sieht man, so lange noch keine Glühhitze eingetreten ist, den Streifen αDi dunkler und breiter werden; steigert sich die Temperatur nach und nach zu immer höher werdender Glühhitze, so nimmt der dunkele Streifen in demselben Maſse an Schwärze mehr und mehr ab und verschwindet endlich ganz. Entfernt man jetzt den als hintere Lichtquelle dienenden Platindraht, so kommt ein Spectrum des geschmolzenen glühenden Didymglases zum Vorschein, welches genau an der Stelle des dunkelen Streifens αDi im Absorptionsspectrum einen gleichgestalteten hellen Streifen auf dunkelem Grunde erkennen läſst. Andeutungen einer ähnlichen Umkehrung lassen sich auch bei den übrigen nicht allzuschwachen Absorptionslinien desselben Spectrums beobachten.

Professor Bahr in Upsala hat die interessante Entdeckung gemacht und schon vor fast zwei Jahren der Stockholmer Academie mitgetheilt, daſs die Salze der von Mosander als Erbium und Terbium bezeichneten, neben Yttrium auftretenden Metalle ausgezeichnete Absorptionsspectra geben, die bei den reinen Yttererdelösungen fehlen. Unter den von Bahr zuerst beobachteten und als Reagentien benutzten Absorptionslinien dieser Spectren findet man besonders *eine* von groſser Intensität, welche sich ebenfalls sehr leicht auf die angegebene Weise in einen hellen Streifen verwandeln läſst.

Ausgegeben den 8. August 1864.



Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. CXXXI. Ta
Fig. 2.
a
b
h
d
b
B
b'
gelb
roth
c
l

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXI. Bandes drittes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Gießsen.

Ueber Bromverbindungen des Nicotins;

von Dr. *Carl Huber*.

Die Versuche, welche bis jetzt über die Einwirkung der Haloïde auf das Nicotin angestellt worden sind, sind noch sehr mangelhaft und unvollständig, so dafs nur von wenigen Verbindungen eine Formel aufgestellt ist. — Barral war der erste, welcher das Verhalten des Chlors zu Nicotin untersuchte. Er sagt darüber in seiner Abhandlung : Note sur la formule de la nicotine*) Folgendes : „Das Chlor wirkt sehr heftig auf das Nicotin ein. Wenn man einige Tropfen davon in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche giefst, so kann die Einwirkung unter Lichtentwickelung vor sich gehen; es entwickelt sich Salzsäuregas und man erhält eine blutroth gefärbte Flüssigkeit. Setzt man alsdann die Flasche während einiger Tage der Einwirkung des Lichtes aus, so entfärbt sich die Flüssigkeit und wenn die äufsere Temperatur unter 8° beträgt, krystallisirt dieselbe in langen Nadeln; die Krystalle

*) Ann. chim. phys. [3] XX, 345.

verschwinden, sobald die Temperatur steigt. Wird das Product mit Wasser behandelt, so zersetzt es sich damit, indem es einen weifsen Niederschlag bildet, den man durch Filtriren trennen, in Alkohol lösen und durch freiwillige Verdunstung krystallisirt erhalten kann. Das abfiltrirte Wasser ist stark sauer und färbt sich rothbraun, wenn man versucht es durch gelinde Wärme zu concentriren. Ich bedauere, dafs der Mangel einer gröfseren Quantität von Nicotin mir für den Augenblick nicht gestattet, diese Untersuchung weiter fortzusetzen.“ Was die von ihm dargestellten Verbindungen sind, davon sagt er Nichts. — Eine weitere Angabe macht Stahlschmidt in seinen Untersuchungen über einige methylirte organische Basen *) am Ende seiner Abhandlung : „Durch Ueberleiten von Chlor oder Cyangas über Nicotin erhielt ich in beiden Fällen eine dunkelbraune, feste Materie, die sich in Alkohol leicht löste. Beim Verdunsten der Lösung blieb sie im unveränderten Zustand und ohne Spuren von einem krystallinischen Körper abgesetzt zu haben, zurück.“ — Geuther und Hofacker bemerken bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht auf die salzsauren Verbindungen einiger organischer Basen **) : „Durch die Einwirkung von Chlorgas auf salzsaures Nicotin haben wir eine schön krystallisirte, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol aber unlösliche Chlorverbindung erhalten, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.“ — Wertheim hat Versuche über das Verhalten von Jod zu Nicotin angestellt. Gerhardt ***), dem die Versuche in einer Privatmittheilung zugingen, veröffentlicht dieselben in seinem Lehrbuch folgendermafsen : Vermischt man ätherische

---

*) Diese Annalen XC, 218.
**) Diese Annalen CVIII, 51.
***) Gerhardt, Traité IV, 193.

Lösungen von Jod und Nicotin miteinander, so entwickelt sich bei der Einwirkung so viel Wärme, dafs der Aether ins Kochen geräth; nach einiger Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Jodnicotin, $2\,C_{20}H_{14}N_2$, $3\,J_2$. Wenn man mit entsprechend verdünnten Lösungen arbeitet, so scheidet sich die Verbindung langsam in schönen rubinrothen Nadeln ab. Das Jodnicotin schmilzt bei 100° ohne Veränderung. Man kann es sogar einer bedeutend höheren Temperatur aussetzen, ohne dafs es sich zersetzt; wenn man es dagegen mit Wasser erhitzt, so entwickelt es schon unter dem Siedepunkt des Wassers Joddämpfe. In der Kälte als Pulver mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, scheidet es ölartiges Nicotin ab (die Identität dieses Körpers wurde durch die Analyse des Platinchloridsalzes dargethan), während zugleich ein Gemenge von Jodkalium und jodsaurem Kali entsteht. Man kann es mit fein zertheiltem metallischem Zink in einer über der Lampe zugeschmolzenen Röhre auf 200° erhitzen, ohne dafs es dabei verändert wird. — Cyan scheint eben so wenig darauf einzuwirken.

Das chlorwasserstoffsaure Jodnicotin, $2\,C_{20}H_{14}N_2$, $3\,J$, $2\,HCl$ bildet schöne Blättchen von hellrubinrother Farbe. Man erhält es, wenn man eine sehr verdünnte alkoholische Auflösung von Jodnicotin schwach mit Chlorwasserstoffsäure sättigt und die Flüssigkeit in das Vacuum stellt. — Ich werde weiter unten noch einmal auf diese Mittheilungen Wertheim's zurückkommen.

Wie sich Brom gegen Nicotin verhält, darüber liegen bis jetzt keine Versuche vor und ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Will einige Versuche in dieser Richtung angestellt, die mich zu den im Nachstehenden mitgetheilten Resultaten geführt haben.

Die Einwirkung des flüssigen Broms auf wasserfreies Nicotin ist so heftig, dafs das letztere unter bedeutender Er-

hitzung und Ausstofsung weifser, erstickend riechender Dämpfe zu einem braunschwarzen Harze wird, das nicht krystallisirt erhalten werden kann.

Läfst man Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur auf Nicotin einwirken, so erhält man ebenfalls eine fast feste rothbraune Masse, die sich leicht in Alkohol löst, aber aus dieser Lösung nur *äufserst schwierig* in Krystallen zu erhalten ist, die dann dieselbe Zusammensetzung haben wie das weiter unten erwähnte rothe Salz.

Bringt man zu einer ätherischen Nicotinlösung tropfenweise eine eben solche Lösung von Brom, so erhält man unter bedeutender Erwärmung und dem Geräusch eines in Wasser getauchten glühenden Eisens eine milchige Trübung. Fährt man mit dem Eingiefsen der Bromlösung fort, so findet man nach einiger Zeit an den Wandungen und dem Boden des Gefäfses einen kanariengelben, fast krystallinisch erscheinenden Körper und über diesem ein schmutzig gelbbraunes Oel. — Es war mir bisher durchaus unmöglich, das Oel zum Krystallisiren zu bringen; ebenso konnte der gelbe Körper nicht durch Umkrystallisiren aus Weingeist in Krystallen erhalten werden, sondern die Lösung wurde durch die Einwirkung der Luft immer dunkler und gab zuletzt eine zähe, syrupartige, stark sauer reagirende Masse. Die Untersuchung dieses Oels sowohl, als des gelben Körpers mufs ich mir für später vorbehalten.

Anders verhält es sich aber, wenn man bei der Einwirkung ätherischer Lösungen auf einander umgekehrt verfährt, wenn man nämlich die ätherische Nicotinlösung langsam in die ätherische Bromlösung einfliefsen läfst. Man erhält, wie in dem umgekehrten Falle, unter starker Erhitzung und Zischen eine gelbe Trübung, aber nach wenig Minuten setzen sich am Boden und den Wandungen des Gefäfses, worin die Mischung vorgenommen wurde, blutrothe Oeltropfen ab, die

allmälig zusammenfliefsen. Aufserdem entsteht auch hier in kleiner Menge der oben erwähnte gelbe Körper, dessen Auftreten nie ganz zu vermeiden ist; am besten gelingt diefs noch, wenn man das Gefäfs, worin die Mischung geschieht, nicht zu stark abkühlt und nicht zu viel Nicotin zu der ätherischen Bromlösung hinzufügt, so dafs immer noch ein ziemlicher Ueberschufs von Brom vorhanden bleibt. Die Gewichtsverhältnisse sind 1 Th. Nicotin auf $3^1/_2$ Th. Brom, beide in dem 5- bis 6fachen Volum Aether aufgelöst. — Hat sich das Oel vollständig zu Boden gesetzt, so giefst man die überstehende ätherische Bromlösung ab und wascht das am Boden befindliche rothe Oel einige Male mit Aether. Nimmt man dann dasselbe *unter Vermeidung jeglicher Erwärmung* in starkem Weingeist auf, und zwar gerade nur in so viel, dafs eine klare Lösung entsteht, die auch im Verlaufe einiger Minuten klar bleibt, so erhält man nach etwa 18 Stunden eine prachtvolle Krystallisation *). Morgenrothe prismatische, stark glänzende Krystalle von der Farbe des sauren chromsauren Kali's bedecken in halbkugelig aggregirten Massen den Boden des Krystallisationsgefäfses. Man giefst die Mutterlauge ab, nimmt die Krystalle aus dem Gefäfse und trocknet sie rasch auf Fliefspapier.

Die Mutterlauge liefert durch weiteres Stehen nur noch eine geringe Ausbeute, die aufserdem schwächer gefärbt erscheint und kleine Krystalle bildet. Sucht man dieselben durch längeres Verweilen in der Mutterlauge zu vergröfsern, so verschwinden sie nach und nach vollständig, während die Mutterlauge selbst farblos wird. Es ist daher besser, die letztere in der weiter unten angeführten Weise auf die weifsen Krystalle zu verarbeiten.

---

*) Nimmt man zu wenig Weingeist, so scheidet sich nach einigen Augenblicken wieder Oel aus und die Masse krystallisirt dann nicht.

Die auf diesem Wege erhaltenen rothen Krystalle gehören anscheinend dem monoklinischen System an und sind danach eine Combination von ∞P und $0P$, ersteres vorherrschend. Wegen der halbkugelartigen Aggregation der Krystalle sind gewöhnlich nur die äufseren freien Enden vollständig ausgebildet; sie erreichen mitunter die Länge von $1^1/_2$ Linien und zeigen folgendes Verhalten :

Sie verlieren an der Luft Bromwasserstoff, werden heller gelb, matt und feucht; auch im Vacuum geben dieselben Bromwasserstoff aus, behalten aber ihr glänzendes Aussehen und ihre rothe Farbe. In kaltem Wasser sind dieselben nur wenig löslich, leichter dagegen in Weingeist (aber bedeutend schwieriger als das ursprüngliche blutrothe Oel); in Aether lösen sie sich nur spurweise. Die Lösungen werden beim Stehen farblos, am schnellsten die weingeistige. Erwärmt man die Krystalle mit Wasser oder Weingeist, so schmelzen dieselben, entwickeln Brom und lösen sich dann zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit auf. Beim Erwärmen mit Weingeist tritt neben dem Geruch des Broms auch der des Aldehyds auf (herrührend von der oxydirenden Wirkung des Broms auf den Alkohol). Für sich auf 100° erhitzt werden die Krystalle matt, backen zusammen und verlieren Bromwasserstoff.

Zur Analyse wurden die Krystalle so rasch als möglich aus der Mutterlauge genommen, ablaufen lassen und zwischen Fliefspapier stark geprefst. Bei einigen Analysen wurden die geprefsten Krystalle noch einmal unter die Luftpumpe gebracht, um allen anhängenden Weingeist sicher zu entfernen, wobei aber Bromwasserstoff verloren ging. Ich erhielt so folgende Resultate :

a. 0,2404 Grm. der trockenen Krystalle gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd unter Vorlegen von Stücken geschmolzenen chromsauren Bleis und Kupferdrehspähnen 0,1908 Kohlensäure und 0,052 Wasser; diefs entspricht

0,052036 Kohlenstoff oder 21,64 pC. und 0,00577 Wasserstoff oder 2,40 pC.

b. 0,2090 Grm. lieferten 0,1656 Kohlensäure und 0,0533 Wasser = 0,04516 C oder 21,61 pC. und 0,00592 H oder 2,83 pC.

c. 0,4557 Grm. lieferten 0,3638 CO_2 und 0,1026 HO = 0,099215 C oder 21,77 pC. und 0,0114 H oder 2,5 pC.

d. 0,7677 Grm. lieferten 0,5845 CO_2 und 0,1408 HO = 0,159409 C oder 20,76 pC. und 0,01564 H oder 2,04 pC.

e. 0,4703 Grm. lieferten 0,3874 CO_2 und 0,1213 HO = 0,10565 C oder 22,46 pC. und 0,013477 H oder 2,86 pC.

Die Brombestimmungen wurden gröfstentheils mit Natriumamalgam ausgeführt, durch welches alles Brom in der Form von Bromnatrium aus der Verbindung ausgeschieden wird. Nach dem Ansäuren mit Salpetersäure wurde die Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt, das Bromsilber auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen und Glühen das Bromsilber so vollständig als möglich vom Filter getrennt und geglüht, das an dem Filter hängen gebliebene Bromsilber aber nach dem Verbrennen und Glühen als metallisches Silber in Rechnung gebracht. Es ergaben so :

a. 0,2455 Grm. der Krystalle 0,3820 Bromsilber und 0,00155 Silber = 0,1637 Brom oder 66,68 pC.

b. 0,4277 Grm. der Krystalle 0,6852 AgBr und 0,00312 Ag = 0,29388 Br oder 68,71 pC.

d. 0,7623 Grm. der Krystalle 1,1739 AgBr und 0,0230 Ag = 0,516568 Br oder 67,76 pC.

f. 0,3430 Grm. der Krystalle 0,54255 AgBr und 0,00207 Ag = 0,2324 Br oder 67,75 pC.

g. 0,3199 Grm. der Krystalle 0,50530 AgBr und 0,00342 Ag = 0,21755 Br oder 68,01 pC.

h. 0,4789 Grm. der Krystalle 0,7658 AgBr und 0,00102 Ag = 0,326627 Br oder 68,21 pC.

i. 0,5041 Grm. der Krystalle 0,7984 AgBr und 0,00322 Ag = 0,3421147 Br oder 67,87 pC.

k. 1,0347 Grm. des ursprünglichen rothen Oels lieferten 1,7411 AgBr und 0,0100 Ag = 0,748258 Br oder 72,31 pC.

Die Analysen *h* und *k* wurden durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,6987 Grm. der rothen Krystalle mit Natronkalk geglüht; der ausgewaschene und getrocknete Platinsalmiak wog 0,5672 Grm.; diefs entspricht 0,035577

N = 5,09 pC.; nach dem Glühen hinterliefs derselbe 0,2697 Pt, entsprechend 0,0382581 N = 5,47 pC. N.

Nach diesen Daten berechnet sich die empirische Formel der genannten rothen Krystalle zu $C_{10}H_{13}N_2Br_5$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

Berechnet			Gefunden									
			a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*	*h.*	*i.*	*k.*
C_{10}	120	21,39	21,64	21,61	21,77	20,76	22,46	—	—	—	—	—
H_{13}	13	2,31	2,40	2,83	2,50	2,04	2,86	—	—	—	—	—
N_2	28	4,99	—	—	5,09 / 5,47	—	—	—	—	—	—	—
Br_5	400	71,31	66,68	68,71	—	67,76	—	67,75	68,01	68,20	67,87	72,31
	561	100,00.										

Vergleicht man die gefundenen Werthe mit den berechneten, so ist die Uebereinstimmung allerdings nicht sehr grofs; aber wenn man den oben erwähnten Umstand ins Auge fafst, dafs die rothen Krystalle an der Luft, sowie beim Trocknen unter der Luftpumpe Bromwasserstoff verlieren, so erklärt sich einmal die geringere Menge des gefundenen Broms und aufserdem der durchgängig zu hoch gefundene Gehalt an Kohlenstoff. Die Brombestimmung in dem flüssigen Körper fiel zu hoch aus, weil demselben noch etwas freies Brom beigemengt war, das sich wegen der dickflüssigen Beschaffenheit des rothen Oels schwierig ganz entfernen läfst. — Die Zweifel indessen, welche die ausgeführten Analysen an der Richtigkeit der für den Körper aufgestellten Formel lassen könnten, werden vollständig durch das Verhalten der interessanten Krystalle gehoben, welches aufserdem auch über die Constitution der Verbindung Aufschlufs giebt.

Wie schon oben erwähnt wurde, geben die Krystalle, wenn man sie mit Wasser oder Weingeist kocht, freies Brom aus und es bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück. Diefs zeigt, dafs wenigstens ein Theil des Broms nur angelagert sein kann, wie das auch schon aus der morgenrothen Fär-

bung der Krystalle geschlossen werden mufs. — Die beim Kochen zurückbleibende Flüssigkeit, sowohl die mit Weingeist, als die mit Wasser dargestellte, giebt mit salpetersaurem Silber direct einen Niederschlag von Bromsilber, so dafs also ein anderer Theil des Broms in der Form von Bromwasserstoff in der Verbindung enthalten sein mufs.

Uebergiefst man die rothen Krystalle mit Kalilauge, so werden dieselben augenblicklich matt, teigartig, weifs und verschwinden vollständig beim raschen Zusammenreiben zu einer klaren, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Nach wenig Augenblicken aber entsteht in der ganzen Flüssigkeitsmasse eine weifse, käsige Fällung, die sich rasch zu Boden setzt. Giefst man die überstehende Kalilauge ab und wascht die weifse Masse mit wenig kaltem Wasser ab, bis dasselbe nicht mehr alkalisch reagirt und nimmt dieselbe dann in Wasser von 60 bis 70° auf, so erhält man eine farblose Lösung, die beim Erkalten seideglänzende weifse Nadeln absetzt.

Nimmt man anstatt Kalilauge Ammoniak, so treten ganz dieselben Erscheinungen auf, nur entwickelt sich bei dem Vorgang aufserdem noch Stickstoff (herrührend von der Zersetzung des Ammoniaks durch das in der Verbindung enthaltene angelagerte Brom).

Ganz auf dieselbe Weise kann man durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf die rothen Krystalle bei Gegenwart von Wasser die weifse käsige Masse, resp. die weifsen Krystalle erhalten.

Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen Krystalle können durch langsames Verdunsten einer Lösung leicht bis zur Länge eines halben Zolls erhalten werden, lassen aber keine deutlichen Flächen erkennen. Im reinen Zustande sind dieselben vollkommen luftbeständig; hängt ihnen aber auch nur eine Spur von fixem Alkali an, so werden sie mit der Luft in Berührung braun. Es ist daher am besten, zu

ihrer Darstellung Ammoniak anzuwenden, da ein Ueberschufs des letzteren leicht verdunstet. — In kaltem Wasser sind dieselben schwer, in heifsem dagegen leicht löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Sie reagiren vollkommen neutral und besitzen weder Geruch noch Geschmack. Beim Erhitzen für sich auf 100° werden dieselben weich, bei stärkerem Erhitzen unter Schwärzung zersetzt; unter Wasser rasch erhitzt, schmelzen dieselben und lösen sich dann schwierig auf; beim Erkalten erstarrt aber die Masse wieder zu dem ursprünglichen krystallinischen Körper. Die wässerige Lösung läfst sich im Wasserbade ohne Zersetzung zur Trockne bringen. — Mit Platinchlorid giebt die wässerige Lösung der Krystalle beim langsamen Verdunsten sternartig gruppirte gelbe Nadeln eines Platinsalzes. — In Säuren lösen sich die weifsen Krystalle sehr leicht auf. — Beim Glühen mit Kalk erwiesen sich dieselben noch als bromhaltig und ihre Analyse ergab folgende Zusammensetzung :

1. 0,1587 Grm. der im Vacuum getrockneten weifsen Krystalle lieferten bei der Elementaranalyse 0,2077 CO_2 und 0,0521 HO, entsprechend 0,056645 C oder 35,69 pC. und 0,005788 H oder 3,64 pC.
2. 0,1806 Grm. gaben 0,2410 CO_2 und 0,0623 HO = 0,065727 C oder 36,39 pC. und 0,00692 H oder 3,83 pC.
3. 0,2599 Grm. gaben 0,3518 CO_2 und 0,0804 HO = 0,09594 C oder 36,91 pC. und 0,00893 H oder 3,44 pC.
4. 0,2732 Grm. gaben 0,3674 CO_2 und 0,0922 HO = 0,1002 C oder 36,67 pC. und 0,01024 H oder 3,74 pC.
5. 0,0667 Grm. lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,0589 AgBr und 0,0134 Ag = 0,034989 Br oder 52,45 pC.
6. 0,3411 Grm. ebenso 0,3826 AgBr und 0,0098 Ag = 0,1700677 Br = 49,86 pC.
7. 0,0970 Grm. zur Stickstoffbestimmung mit Natronkalk geglüht ergaben 0,1294 Platinsalmiak = 0,008135 N oder 8,38 pC.
8. 0,1413 Grm. ebenso 0,2878 Platinsalmiak = 0,018052 N oder 10,24 N. Nach dem Glühen des Platinsalmiaks hinterblieben 0,1355 Pt, welche = 0,01922 N oder 10,9 pC. entsprechen.

Danach berechnet sich die Formel dieses Körpers zu $C_{10}H_{12}Br_2N_2$; diefs ist aber Bromnicotin, Nicotin, in welchem 2 At. H durch Br ersetzt sind :

	Berechnet		Gefunden							
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C_{10}	120	37,50	35,69	36,39	36,91	36,67	—	—	—	—
H_{12}	12	3,75	3,64	3,83	3,44	3,74	—	—	—	—
Br_2	160	50,00	—	—	—	—	52,45	49,86	—	—
N_2	28	8,75	—	—	—	—	—	—	8,38	10,24
	320	100,00.								

Auch diese Analysen stimmen, wenigstens was den Kohlenstoff betrifft, nicht sehr gut mit der Berechnung überein; es hat diefs darin seinen Grund, dafs sich bei der Verbrennung dieses Körpers stets ein Theil der Zersetzung entzieht. Es entsteht ein flüchtiges Product, welches das in dem Chlorcalciumrohr condensirte Wasser alkalisch reagiren macht. Ob dieser Körper regenerirtes Nicotin ist oder eine andere organische Base, konnte ich der geringen Menge wegen nicht ermitteln.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Bromnicotin abgeschieden hatte, gleichgültig, ob dazu Kali, Ammoniak oder Silberoxyd genommen wurde, enthält Brommetall neben bromsaurem Salz, wie sich das leicht durch Jodkaliumstärke nach Zusatz einer Säure erkennen läfst.

Bei der Zersetzung der rothen Krystalle durch eine starke Basis tritt neben dem sich abscheidenden Bromnicotin noch der Geruch eines anderen basischen Körpers auf, den ich aber in zu geringer Menge erhielt, um über dessen Natur Aufschlufs geben zu können. Vielleicht rührt der Geruch, resp. der diesem entsprechende Körper, von einer partiellen tiefer gehenden Zersetzung der rothen Krystalle her. — Zu bemerken ist noch, dafs das ursprüngliche rothe Oel mit Kali nur sehr wenig von dem weifsen Bromnicotin liefert, sondern gröfstentheils verharzt.

Fällt man eine mit Chlorwasserstoff versetzte weingeistige Lösung von Bromnicotin mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben Niederschlag, der aus wässeriger Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln erhalten werden kann. Dieses Platinsalz ergab nach dem Trocknen im luftleeren Raum einen Platingehalt von 17,75 bis 18,52 pC.

0,2090 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,0371 Platin.

Ebenso gaben 0,2985 Grm. Platinsalz = 0,0545 Pt = 18,25 pC. Platin.

0,1533 Grm. lieferten 0,0284 Pt = 18,52 pC.

Diefs entspricht aber der Formel : $\mathrm{C_{10}H_{12}Br_2N_2}$, HCl, $\mathrm{PtCl_2}$, welche verlangt 18,75 pC. Platin, während die Formel : $\mathrm{C_{10}H_{12}Br_2N_2}$, 2(HCl, $\mathrm{PtCl_2}$) 26,95 pC. Platin verlangt. — Die Darstellung dieses letzteren Salzes habe ich vergeblich versucht.

Das Bromnicotin besitzt, wie sich voraussehen liefs, einen viel schwächer basischen Character, als das Nicotin. Schon oben wurde bemerkt, dafs dasselbe keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigt, während Nicotin sehr stark alkalisch reagirt. Nicotin fällt bekanntlich die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen und es löst sogar ein Ueberschufs von Nicotin viele derselben wieder auf; Bromnicotin erzeugt keinen Niederschlag in den Lösungen der Mangan-, Eisen-, Zink-, Kupfer-, Zinn-, Thonerde-, Silber- und neutralen Blei-Salze. Nur Quecksilberchlorid bildet, wie das Nicotin, mit einer wässerigen Lösung von Bromnicotin einen weifsen Niederschlag, der sich in heifsem Wasser löst und aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden kann. Salpetersaures Quecksilberoxydul bildet einen schmutzig-weifsen Niederschlag; durch Bleiessig entsteht nach einiger Zeit eine weifse Fällung.

Das Bromnicotin bildet mit Säuren Salze, die viel leichter krystallisiren als die entsprechenden Nicotinverbindungen. Sie enthalten 2 At. Säure auf 1 Molecul Bromnicotin. Ich leitete,

um die Sättigungscapacität der Base zu bestimmen, trockenes Chlorwasserstoffgas über eine gewogene Menge derselben und erhielt eine Gewichtszunahme das eine Mal von 20,67 pC., das andere Mal von 20,37 pC. Diefs entspricht aber der Formel $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, 2HCl mit 18,57 pC. HCl, während dagegen die Formel $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, HCl nur 10,23 pC. verlangt.

Kehren wir wieder zu den ursprünglichen rothen Krystallen zurück. — Es wurde schon oben angeführt, dafs dieselben beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol Brom ausgeben und eine farblose Flüssigkeit zurückbleibt, in der salpetersaures Siberoxyd einen Niederschlag giebt. Verdunstet man die Flüssigkeit im Vacuum, so hinterläfst sie einen zähen, unkrystallisirbaren Syrup, der basisches bromwasserstoffsaures Bromnicotin darstellt, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, HBr.

0,1336 Grm. des Syrups lieferten durch Fällen mit salpetersaurem Silber 0,0698 AgBr und 0,0071 Ag. Diefs entspricht 0,032623 BrH oder 24,43 pC., während der obigen Formel ein Gehalt von 20,20 pC. HBr entspricht. (Die Formel $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, 2HBr verlangt 33,61 pC. BrH.) — Das zu dieser Bestimmung verwandte Salz war durch Kochen der rothen Krystalle mit Weingeist dargestellt worden; da aber durch die Einwirkung des beim Erhitzen frei werdenden Broms auf den Alkohol sich etwas Bromwasserstoff (neben Aldehyd) bildet und das obige Salz eine ungesättigte Verbindung ist, die noch Bromwasserstoff aufnimmt, so erklärt sich leicht, wie ein Ueberschufs von Bromwasserstoff gefunden werden konnte.

Wenn man eine weingeistige Lösung der rothen Krystalle, oder dieselben nur in Weingeist vertheilt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich Schwefel ab und die Flüssigkeit wird farblos und stark sauer. Läfst man die letztere, nachdem der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und der Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen verjagt ist, langsam verdunsten, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab, kurze, farblose Nadeln, die das neutrale bromwasserstoffsaure Salz der Brombase, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, 2HBr, darstellen. Dieselben lassen sich nur aus bromwasserstoffsaurer

Lösung umkrystallisiren, da sie beim Erwärmen Bromwasserstoff abgeben und dann einen unkrystallisirbaren Syrup hinterlassen, wie das oben angeführte basische bromwasserstoffsaure Bromnicotin.

Bringt man sowohl die erwähnten Krystalle von neutralem Salz, als auch den das basische Salz darstellenden (möglichst weingeistfreien) Syrup mit Kalilauge oder Ammoniak in der Kälte zusammen, so erhält man eine weifse Trübung, die bei weiterem Zusatz verschwindet und nach wenig Augenblicken scheidet sich dann eine weifse, käsige Masse ab, die aus Wasser umkrystallisirt dieselben seideglänzenden Nadeln darstellt, wie das direct aus dem rothen Salz gewonnene Bromnicotin. Die unter 4. aufgeführte Analyse ist mit so gewonnenem Bromnicotin gemacht.

Es kam nun noch darauf an, durch den Versuch die Menge des Broms zu bestimmen, welche nur angelagert, gewissermafsen frei in dem Salze enthalten ist, da sie schon beim Erhitzen des Salzes unter Wasser entweicht, Schwefelwasserstoff zersetzt wie freies Brom, mit Kali Bromkalium bildet neben bromsaurem Kali u. s. w. Dazu benutzte ich die Eigenschaft des rothen Salzes, sich unter Entfärbung in wässeriger schwefliger Säure aufzulösen. Offenbar mufste dabei Bromwasserstoff und Schwefelsäure gebildet werden und aus der Menge der letzteren auf die des Broms geschlossen werden können. Ich brachte daher eine gewogene Menge des Salzes mit viel Wasser in ein Kölbchen und leitete gasförmige, gewaschene, schweflige Säure hinzu, bis das Salz zu einer vollständig farblosen Flüssigkeit gelöst war. Die letztere wurde dann mit Chlorbaryum und etwas Salzsäure versetzt und rasch so lange gekocht, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr bemerkbar war. Aus der Menge des gefällten schwefelsauren Baryts wurde diejenige des Broms berechnet, da ja jedes Aequivalent Schwefelsäure resp.

schwefelsaurer Baryt je einem Aequivalent Brom entsprechen mufste.

Es ergaben mir so 0,1172 Grm. der rothen Krystalle, auf die angegebene Weise behandelt, 0,0562 $BaOSO_3$; diefs entspricht aber 0,038592 Brom oder 32,92 pC. Ebenso 0,4094 Grm. lieferten 0,1689 $BaOSO_3$ = 0,11598 Br oder 28,32 pC.; 0,4359 Grm. lieferten 0,1883 $BaOSO_3$ = 0,125871 Br oder 28,87 pC.

Nach diesen Bestimmungen sind 2 Atome oder 1 Molecul Brom in dem rothen Salze angelagert; die Rechnung verlangt 28,52 pC. Br. Es liefs sich diefs voraussehen. Die empirische Formel der Verbindung war zu $C_{10}H_{13}Br_5N_2$ gefunden worden; 2 Bromatome waren darin als Wasserstoff substituirend anzunehmen nach dem schon oben mitgetheilten Verhalten; 1 Atom Brom mufste als Bromwasserstoff gedacht werden in Salzform, da beim Erhitzen der rothen Krystalle mit Wasser ein bromwasserstoffsaures Salz zurückbleibt. Somit waren also nur noch 2 Atome Brom übrig, die angelagert sein mufsten. Die Analyse bestätigt diefs denn auch, wie eine Vergleichung der berechneten und gefundenen (besonders der beiden letzten) Werthe zeigt.

Zum Ueberflusse benutzte ich auch noch die Zersetzung der rothen Krystalle durch schweflige Säure dazu, um durch einen Versuch die ganze Menge des Broms zu bestimmen, welche als nicht substituirend in der Verbindung enthalten ist. Ich löste nämlich das Salz direct in wässeriger schwefliger Säure auf und fällte dann alle Bromwasserstoffsäure mit salpetersaurem Silberoxyd. Ich erhielt so

aus 0,2932 Grm. 0,2751 AgBr und 0,0032 Ag = 0,11943 Br oder 40,73 pC.; aus 0,2981 Grm. 0,2917 AgBr und 0,0055 Ag oder 0,12620 Br oder 42,33 pC.

Die Rechnung verlangt 42,78 pC.

Nach all diesen Bestimmungen besitzen die rothen Krystalle die rationelle Formel : $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, HBr + Br_2 oder $\left.\begin{matrix}C_5H_6Br\\C_5H_6Br\end{matrix}\right\}N_2$, HBr + Br_2; sie sind also gebromtes bromwasser-

stoffsaures Bromnicotin und ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung :

$$\Theta_{10}H_{14}N_2 + 6\,Br = (\Theta_{10}H_{12}Br_2N_2,\ HBr + Br_2) + HBr.$$

Betrachtet man den Stickstoff als fünfatomig, so stellt dieser interessante Körper eine vollständige Sättigungsstufe des Stickstoffs dar. Wie bei allen gesättigten Verbindungen die letzten Verwandtschaftseinheiten sehr schwach sind, so sehen wir diefs auch hier. Die Kraft, mit welcher die beiden Atome Brom an die Verbindung angeheftet sind, wird schon durch geringe Wärmezufuhr vernichtet, da durch Erwärmen mit Wasser das Molecul Brom vollständig ausgetrieben wird. Was durch Erwärmen auf etwa 100° hier in wenig Minuten bewirkt wird, geschieht durch die mittlere Lufttemperatur langsam, aber eben so vollständig, in einigen Tagen. Eine wässerige Lösung der Krystalle riecht fortwährend nach Brom (das sich auch durch Jodkaliumstärkepapier, das man über die Lösung hält, ganz entschieden nachweisen läfst) und ist nach 2 bis 3 Tagen in eine vollständig farblose Flüssigkeit übergegangen, die nun das basisch-bromwasserstoffsaure Bromnicotin enthält. Letzteres hat die Eigenschaft, sich an der Luft zu bräunen, und so kommt es, dafs eine wässerige Lösung der rothen Verbindung allmälig aus Rothgelb durch farblos in Braun übergeht.

Etwas anders ist der Vorgang bei einer weingeistigen Lösung. Beim Kochen wird ebenfalls ein Theil des Broms als solches ausgetrieben, ein anderer geringerer Theil aber wirft sich auf den Weingeist und bildet Aldehyd neben Bromwasserstoff. — Bei gewöhnlicher Temperatur, wo ebenfalls wie in wässeriger Lösung ein langsames Freiwerden von Brom *aus der Verbindung* stattfindet, wird gar kein Brom *aus der Flüssigkeit* ausgeschieden, sondern das in Freiheit gesetzte Brom bildet mit dem Alkohol Bromal und Bromwasserstoff :

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 8\,\text{Br} = \text{C}_2\text{HBr}_3\text{O} + 5\,\text{HBr}$$
Bromal.

Das Bromal läfst sich an seinem heftigen, zu Thränen reizenden Geruche erkennen und aufserdem als Ameisensäure nachweisen, wenn man die Flüssigkeit mit Kali zusammenbringt, wobei das Bromal bekanntlich in Ameisensäure und Bromoform zerfällt.

Es ist diese Bildung von Bromal, resp. das ihr vorangehende Austreten des Broms der Grund, warum sich aus der weingeistigen Lösung des ursprünglichen rothen Oels nicht mehr als höchstens zwei Krystallisationen erhalten lassen, und sogar Krystalle, die man zu lange in der Flüssigkeit läfst, wieder verschwinden. Die anfangs stark rothgelb gefärbte Lösung wird farblos, stark sauer und enthält jetzt nur noch neutrales bromwasserstoffsaures Bromnicotin, Bromal und etwas freien Bromwasserstoff:

$$4\,(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2,\ \text{HBr} + \text{Br}_2) + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$$
$$= 4\,(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2,\ 2\,\text{HBr}) + \text{C}_2\text{HBr}_3\text{O}_4 + \text{HBr}.$$

Man kann aus dieser Flüssigkeit durch Verjagen des Weingeistes und Fällen mit Kali die Brombase darstellen, oder direct die von den rothen Krystallen abgegossene Mutterlauge mit Schwefelwasserstoff behandeln und diese Flüssigkeit dann zur Darstellung der Krystalle von neutralem bromwasserstoffsaurem Bromnicotin über Kalk und Schwefelsäure verdunsten.

Interessant ist noch das Verhalten sowohl der rothen Krystalle, als auch des isolirten Bromnicotins gegen Kali in der Wärme. Erhitzt man nämlich den einen oder anderen Körper mit Kalilauge zum Sieden, so löst sich das zugesetzte oder erst durch das Kali aus dem rothen Salz abgeschiedene Bromnicotin vollständig auf, die Flüssigkeit färbt sich bräunlich und es geht nun mit den Wasserdämpfen eine Basis über, die *reines Nicotin* ist. Man kann dasselbe aus dieser wässerigen Lösung mit allen Eigenschaften und mit genau demselben Siedepunkt von 246° (uncorrigirt) des ursprünglichen Nicotins

darstellen. Zur vollständigen Identificirung habe ich die Analyse des Platinsalzes dieses regenerirten Nicotins gemacht.

0,28125 Grm. des bei 100⁰ getrockneten Salzes hinterliefsen 0,09635 Platin, entsprechend 34,25 pC.

0,1922 Grm. gaben bei der Elementaranalyse 0,1416 CO_2 = 0,038618 C oder 20,1 pC. und 0,0554 Grm. HO = 0,00615 H oder 3,2 pC.

Das Nicotinplatinchlorid verlangt 34,36 pC. Pt, 20,88 pC. C und 2,78 pC. H.

Was der bei der Kalilauge zurückbleibende Körper ist, darüber kann ich noch nichts Bestimmtes sagen, ich bin noch mit der Untersuchung desselben beschäftigt und hoffe in aller Kürze darüber, sowie über einige andere Punkte Aufschlufs geben zu können.

Vergleicht man die Formel meines Einwirkungsproductes von Brom auf Nicotin mit der von Wertheim für das Jodnicotin aufgestellten Formel, so ergiebt sich ein bedeutender Unterschied. Wenn auch die schwächere Verwandtschaftskraft des Jodes vermuthen läfst, dafs durch das letztere kein Wasserstoff in dem Nicotin substituirt wird, so mufs es doch immer noch befremden, wie sich mit Einem Molecul Nicotin 3 Atome Jod vereinigen sollen. Meines Wissens existirt nicht eine einzige Verbindung, die ein Analogon für dieses Jodnicotin darböte. Weltzien*) hat z. B. Polyjodide der Tetrammoniumbasen dargestellt mit 3 und mit 5 Atomen Jod; es sind aber darin nicht 3 oder 5 Atome Jod mit 1 Molecul Tetrammonium verbunden, sondern 1 oder 2 Molecule Jod sind an ein Tetrammoniumjodid angelagert. Das Nicotin ist ein Diamin und läfst sich also nicht in Parallele mit einer Ammoniumbase stellen. — Wertheim selbst scheint

*) Diese Annalen XCI, 33; XCIX, 1.

im Anfang über die Unwahrscheinlichkeit, dafs sich 3 Atome Jod an 1 Molecul Nicotin anlagern können, Bedenken gehabt zu haben, da er in dem Gerhardt'schen Handbuche (l. c.) die Formel der Verbindung verdoppelt.

Ich glaube, dafs an der von Wertheim aufgestellten Formel eine kleine Veränderung vorgenommen werden mufs. Nimmt man nämlich in der Verbindung 1 Atom Wasserstoff mehr an, so dafs die empirische Formel $C_{10}H_{14}N_2J_3$ zu $C_{10}H_{15}N_2J_3$ wird, so läfst sie sich betrachten als $C_{10}H_{14}N_2$, $HJ + J_2$. Letztere Formel würde dann meinem Bromderivat entsprechen, mit dem Unterschiede, dafs kein substituirtes Nicotin in derselben enthalten ist. Durch die Elementaranalyse läfst sich ein Mehr- oder Mindergehalt von 1 Atom Wasserstoff nur sehr schwierig nachweisen, und ich habe daher das Verhalten des Jodnicotins gegen Wasser benutzt, um Aufschlufs über diesen Punkt zu erhalten. Ich kochte dasselbe mit Wasser, bis keine Joddämpfe mehr entwichen. Dabei blieb aber nicht, wie sich nach Wertheim's Formel vermuthen liefs, reines Nicotin zurück, sondern eine *sauer reagirende* gelb gefärbte Flüssigkeit, die mit salpetersaurem Silberoxyd gelbes Jodsilber bildete. — Ich glaube, dafs damit die Anwesenheit von Jodwasserstoff in Wertheim's Jodnicotin erwiesen ist. — Um die Menge des angelagerten Jods direct zu bestimmen, behandelte ich eine gewogene Menge Jodnicotin in Wasser zertheilt mit Schwefelwasserstoff bei vollständigem Luftabschlufs, vereinigte den durch das Jod ausgeschiedenen Schwefel durch Kochen, filtrirte ihn ab und bestimmte ihn nach dem Oxydiren durch Salpetersäure als schwefelsauren Baryt. Ich erhielt so aus :

0,4827 Grm. Jodnicotin 0,2037 $BaOSO_3 = 0,22205$ J oder 46,01 pC.

Die Rechnung verlangt 46,6 pC. J. — Damit glaube ich die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel $C_{10}H_{14}N_2$, $HJ + J_2$ dargethan zu haben.

Die Anwesenheit von Jodwasserstoff in dieser Verbindung läfst sich nur durch die Annahme erklären, dafs eine Substitution bei der Einwirkung des Jodes auf das Nicotin stattfindet. Wertheim sagt in seiner detaillirteren Beschreibung der Nicotinverbindungen*), dafs zwei Körper entstehen, zuerst ein tief rothbraunes Oel und erst nachher über diesem die Krystalle, welche er untersucht hat. Ich habe mich bei der Darstellung des Jodnicotins von der Richtigkeit dieser Thatsache überzeugt. — Während aber Wertheim vermuthet, dafs das rothbraune Oel sich mit der Zeit theilweise in die rubinrothen Krystalle verwandelt, glaube ich, dafs dieses Oel eine Jodverbindung eines substituirten Nicotins ist, entsprechend meiner Bromverbindung, die ja auch als Oel zuerst niederfällt, so dafs beide Verbindungen des Jods mit Nicotin sich nach einander nach folgenden Gleichungen bilden würden:

1) $C_{10}H_{14}N_2 + J_6 = (C_{10}H_{12}J_2N_2, HJ + J_2) + HJ$
rothes Oel.

2) $C_{10}H_{14}N_2 + HJ + J_2 = (C_{10}H_{14}N_2, HJ + J_2)$
rubinrothe Krystalle.

Sobald ich wieder eine genügende Menge von Material in Händen habe, werde ich diese oben ausgesprochene Vermuthung durch Versuche zu bekräftigen suchen.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne meinem verehrten und hochgeschätzten Lehrer, Herrn Professor Will, in dessen Laboratorium ich diese Arbeit ausgeführt habe, öffentlich meinen wärmsten Dank auszusprechen für die so überaus freundliche und zuvorkommende Unterstützung, die er mir bei meinen Untersuchungen auf das Reichlichste zu Theil werden liefs.

*) Erlenmeyer's Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1863, 397; Erdmann's J. f. pr. Chem. XCI, 481.

Untersuchung des ätherischen Oels von Myrtus Pimenta;

von *C. Oeser.*

Ueber das ätherische Oel von *Myrtus Pimenta* (Nelkenpfeffer- oder Pimentöl) liegen bis jetzt nur vereinzelte Angaben*) von Bonastre und von Jahn vor, welche indessen mit Wahrscheinlichkeit darauf hindeuten, dafs dieses Oel eine ähnliche Zusammensetzung habe, wie das schon mehrfach untersuchte Gewürznelkenöl, abgesehen davon, dafs die tropischen Stammpflanzen beider flüchtigen Oele, *Myrtus Pimenta* und *Caryophyllus aromatic.* L., sehr nahe mit einander verwandt sind. Herr Prof. Will veranlafste mich zu einer genaueren Untersuchung des Nelkenpfefferöls, um dessen Identität mit dem Gewürznelkenöl darzuthun, und eine von Herrn H. Zeise in Altona dargestellte Quantität des Oels von unzweifelhafter Abstammung bot das Material dazu. Das bezogene rohe Oel war dickflüssig, hell gelbbraun und im Geruch kaum von dem Gewürznelkenöl zu unterscheiden. Sein specifisches Gewicht war bei 8° = 1,03. Es erwärmte sich mit concentrirter Kalilauge unter Bildung eines trüben Gemisches, welches sich in der Wärme und nach dem Verdünnen mit Wasser in ein oben aufschwimmendes indifferentes Oel und in eine wässerige Lösung trennte. Das abgehobene indifferente Oel besitzt nach dem Trocknen über Chlorcalcium und nach mehrmaliger Rectification den constanten Siedepunkt 255° und das specifische Gewicht 0,98 bei 8°. Es ist farblos, nicht sehr dünnflüssig, riecht dem Terpentinöl entfernt ähnlich, und besitzt ein sehr schwaches Rotationsvermögen

---

*) Handbuch der Chemie von L. Gmelin, 4. Aufl., VII, 200.

nach Links. Meine Beobachtung ergab dafür : $(\alpha)j = 0{,}49$. Aus der Analyse folgt die nachstehende Zusammensetzung :

1. 0,398 Grm. gaben 0,426 Wasser und 1,276 Kohlensäure.

2. 0,380 Grm. gaben 0,407 Wasser und 1,230 Kohlensäure.

	gefunden		berechnet
	1.	2.	$x\,G_5H_8$
Kohlenstoff	87,87	88,1	88,23
Wasserstoff	11,93	11,8	11,77
	99,80	99,9	100,00

Es ergiebt sich hieraus, dafs der indifferente Bestandtheil des Nelkenpfefferöls ein der Terpentinölgruppe angehörender Kohlenwasserstoff ist, der in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung übereinstimmt mit dem von Williams *), früher von Brüning **) und von Ettling ***) untersuchten Kohlenwasserstoff des Gewürznelkenöls. Brüning fand wie ich den Siedepunkt bei 255°, Williams bei 251°. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs, der um etwa 100° höher liegt, als der des Terpentinöls, macht es wahrscheinlich, dafs das Moleculargewicht desselben, wie das des Cubebenöls und mehrerer anderer, durch die Formel $G_{15}H_{24}$ ausgedrückt wird.

Der in Kalilauge gelöst gebliebene Antheil des Pimentöls, etwa ein Drittel des Ganzen betragend, wurde nach vollständiger Entfernung des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und nach dem Waschen mit Wasser der Destillation unterworfen.

Zuerst gingen mit Wasser gemengte Oeltropfen, dann ein völlig farbloses und erst gegen Ende der Destillation wenig eines schön bläulichgrün gefärbten Oels über. Bei

*) Diese Annalen CVII, 242; Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1858, 442.

**) Diese Annalen CIV, 202; Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1857, 481.

***) Handbuch der Chemie von L. Gmelin, 4. Aufl., VII, 283.

jeder Destillation blieb ein schwarzer theerähnlicher Rückstand, der indessen bei der Rectification im Wasserstoffstrom sich bedeutend verminderte.

Das so gewonnene farblose Oel riecht angenehm aromatisch, reagirt stark sauer und löst sich nur wenig in Wasser, indem es diesem die saure Reaction sowie den aromatischen Geruch mittheilt. Es hat das specifische Gewicht 1,06 bei 8° und siedet constant bei 251°.

Die mittelst Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführte Analyse gab folgende Resultate :

1. 0,457 Grm. gaben 0,331 Wasser und 1,203 Kohlensäure.
2. 0,445 Grm. gaben 0,323 Wasser und 1,190 Kohlensäure.

Diefs entspricht :

	gefunden		berechnet
	1.	2.	$C_{10}H_{12}O_2$
Kohlenstoff	72,92	72,92	73,17
Wasserstoff	8,02	8,10	7,32
Sauerstoff	19,06	18,98	19,51
	100,00	100,00	100,00

Es ergiebt sich hieraus, dafs das saure Oel identisch ist mit Nelkensäure und dafs somit das Nelkenpfefferöl dieselben Körper enthält, wie das Gewürznelkenöl. Ich habe indessen in der von mir gewonnenen Nelkensäure, wie überhaupt in dem Nelkenpfefferöl, durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak keine Salicylsäure nachweisen können, deren H. Scheuch *) als Bestandtheil des gewöhnlichen Nelkenöls erwähnt.

Eine Reihe von mir angestellter Versuche, aus der Nelkensäure eine Nitroverbindung, sowie Chlor- oder bromhaltige Derivate darzustellen, blieben, wie die früheren von Brüning **), ohne entscheidende Resultate. Durch rauchende

*) Diese Annalen CXXV, 14.

**) Daselbst CIV, 202.

Salpetersäure wird die Nelkensäure selbst beim Abkühlen auf — 20^0 stets unter Gasentwickelung oxydirt, indem neben viel Oxalsäure eine verhältnifsmäfsig kleine Menge eines bitter schmeckenden harzartigen Körpers entsteht. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein rothes Harz, aber keine Sulfosäure. Durch Fünffach-Chlorphosphor wird die Nelkensäure unter Schwärzung zersetzt, indem neben Phosphorchlorür ein schon von Brüning beobachtetes, mit grüner Flamme brennendes Gas sich entwickelt. Die Einwirkung von PCl_3 auf Nelkensäure verläuft dagegen einfacher.

Vermischt man Nelkensäure mit etwa dem gleichen Volum Phosphorchlorür, so tritt nach einiger Zeit unter schwacher Wärmeentwickelung eine Reaction ein, die bei etwa 60^0 lebhafter wird, indem sich dann die Mischung von selbst allmälig auf 120^0 erhitzt. Unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure destillirt hierbei der Ueberschufs des Phosphorchlorürs ab, und auch hier beobachtet man das Auftreten einer geringen Menge des grünbrennenden Gases. Erhitzt man nun die rückständige, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit auf etwa 130^0, so erstarrt dieselbe plötzlich unter gelindem Aufschäumen zu einer festen amorphen, porös aussehenden Masse. Bei stärkerem Erhitzen tritt tiefer greifende Zersetzung ein. Das dunkel strohgelb gefärbte Product der Einwirkung von Phosphorchlorür ist ein Gemenge von zwei Körpern, von welchen der eine in Aether leicht löslich, der andere darin schwer löslich ist. Behandelt man dasselbe wiederholt mit Aether und überläfst dann die ätherische Lösung der Verdunstung, so bleibt ein dunkelgefärbtes dickflüssiges Oel zurück, welches nicht im reinen, zur Analyse geeigneten Zustand gewonnen werden kann. Es enthält eine wechselnde Menge des zweiten (phosphorhaltigen) Productes der Reaction gelöst und läfst sich durch wiederholte Behand-

lung mit Aether nur unvollständig von diesem befreien. Alle seine Eigenschaften sprechen indessen dafür, dafs es nichts anderes ist als *Nelkensäureanhydrid*, $C_{20}H_{22}\Theta_3 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}\Theta \\ C_{10}H_{11}\Theta \end{matrix}\right\} \Theta$. Es besitzt kaum einen aromatischen Geruch, ist weit dickflüssiger als Nelkensäure, läfst sich nicht ohne Zersetzung destilliren, löst sich aber mit wässerigem Kali in Berührung nach und nach unter Bildung von Nelkensäure auf, welche durch Säuren mit allen ihren Eigenschaften aus der Lösung abgeschieden wird. Ich habe mich aufserdem überzeugt, dafs durch Behandlung von nelkensaurem Kali mit Phosphoroxychlorür in geeigneten Verhältnissen ein dickflüssiger Körper entsteht, der sich ganz so verhält, wie das fragliche Nelkensäureanhydrid.

Das in Aether nicht lösliche Product der Zersetzung der Nelkensäure durch Phosphorchlorür bildet mit Aether gewaschen und getrocknet ein strohgelbes, völlig amorphes Pulver, welches in Alkohol und Aether kaum löslich ist. Wasser löst dasselbe auch in der Siedehitze nicht vollständig, nimmt aber eine entschieden saure Reaction an. Die wässerige Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine geringe Menge eines amorphen Rückstandes von ähnlichen Eigenschaften wie der ursprüngliche Körper; sie giebt mit essigsaurem Blei einen blafsgelben Niederschlag; Eisenoxydsalze färben sich damit grün unter Reduction zu Oxydul, aus Quecksilberchlorid wird namentlich beim Erwärmen Calomel gefällt und salpetersaures Silber wird zu Metall reducirt. Alkalien und auch Ammoniak lösen den Körper zu einer Anfangs hellbraunen, beim Stehen oder Erwärmen rasch dunkler werdenden Flüssigkeit, aus welcher durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Nelkensäure abgeschieden wird.

Erhitzt man den Körper für sich, so bläht er sich ohne Schmelzung zu einer lockeren schwammartigen Masse auf, es entwickeln sich brennbare phosphorhaltige Gase und zu-

letzt bleibt eine äufserst voluminöse Kohle, welche an Wasser Phosphorsäure abgiebt. Die Verbindung enthält demnach die Elemente der Nelkensäure neben phosphoriger Säure, was auch durch die Analyse bestätigt wird. Zu den nachstehenden Bestimmungen wurde das über Schwefelsäure getrocknete Material von drei verschiedenen Darstellungen verwendet. Die Ermittelung des Phosphors geschah durch Behandlung der Verbindung mit concentrirter Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali bis zur völligen Oxydation und Fällen der gebildeten Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

1. 0,454 Grm. gaben 0,236 Wasser u. 0,873 Kohlensäure.
   0,1484 „ „ 0,0645 pyrophosphorsaure Magnesia.
2. 0,5256 „ „ 0,274 Wasser u. 1,0115 Kohlensäure.
   0,2025 „ „ 0,0963 pyrophosphorsaure Magnesia.
3. 0,2380 „ „ 0,1118 Wasser u. 0,4541 Kohlensäure.
   0,2077 „ „ 0,0984 pyrophosphorsaure Magnesia.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	52,42	52,47	52,02
Wasserstoff	5,81	5,78	5,65
Phosphor	12,43	13,20	13,14
Sauerstoff	29,34	28,55	29,19

und es berechnet sich daraus die Formel $C_{10}H_{13}PO_4$ welche verlangt :

			in 100 Theilen
10 At.	Kohlenstoff	120	52,64
13 „	Wasserstoff	13	5,70
1 „	Phosphor	31	13,58
4 „	Sauerstoff	64	28,07
		228	100,00.

Der neben Nelkensäure-Anhydrid entstehende gelbe amorphe Körper ist demnach ein Derivat der phosphorigen Säure, welches ich als *eugenylphosphorige Säure* bezeichnen will. Eine analoge, das Radical Aethyl enthaltende Form ist

die von A. Wurtz *) entdeckte äthylphosphorige Säure, die auch hinsichtlich der Bildungsweise und der wesentlichsten chemischen Eigenschaften dem von mir beschriebenen Körper nahe steht.

Phosphorige Säure	Aethylphosphorige Säure	Eugenylphosphorige Säure
$\left.\begin{matrix}P''' \\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}P''' \\ (\Theta_2H_5) \\ H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}P''' \\ (\Theta_{10}H_{11}\Theta)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_3.$

Die Umsetzung der Nelkensäure mit Phosphorchlorür erfolgt demnach entsprechend der Gleichung :

$$5\left(\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{11}\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + PCl_3 = 3\,HCl + \left.\begin{matrix}P''' \\ \Theta_{10}H_{11}\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{11}\Theta \\ \Theta_{10}H_{11}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\right).$$

Ueber einige Cetylverbindungen;

von *Ernst Dollfus.*

Von den zusammengesetzten Aethern des Cetylalkohols sind bis jetzt, aufser dem Wallrath selbst, keine anderen als das essigsaure, benzoësaure und bernsteinsaure Cetyl, die beiden ersteren von G. Becker **), das letztere von Tüttscheff ***) beschrieben worden. Berthelot †), der aufser dem benzoësauren auch das stearinsaure Cetyl darstellte und analysirte, erhielt die Essigsäure- und Buttersäure-

---

*) Ann. chim. phys. [3] XVI, 216; diese Annalen LVIII, 72; L. Gmelin's Handb. der Chemie, 4. Aufl., IV, 709.

**) Diese Annalen CII, 219; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1857, S. 446.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1860, S. 406.

†) Diese Annalen CXII, 360.

Verbindung nicht frei von Cetylalkohol. Da es von Interesse schien, einige homolog zusammengesetzte Cetyläther bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften und insbesondere ihres Siedepunkts mit einander zu vergleichen, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Will aufser dem essigsauren Cetyl auch das buttersaure und valeriansaure Cetyl dargestellt und ihre Zusammensetzung, specifisches Gewicht, Schmelz- und Siedepunkt ermittelt. Der zur Darstellung dieser Verbindungen erforderliche reine Cetylalkohol wurde nach dem von Berthelot und Péan de Saint-Gilles *) angegebenen Verfahren durch Verseifung des Wallraths mit alkoholischer Kalilauge, Fällen mit Chlorcalcium und Behandeln des getrockneten, aus cetylsaurem Kalk und Cetylalkohol bestehenden Niederschlags mit heifsem 84 procentigem Alkohol erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether unter Zusatz von Thierkohle besafs derselbe den Schmelzpunkt (49 bis 50°) und die Zusammensetzung des reinen Cetylalkohols.

0,312 Grm. gaben 0,896 Kohlensäure und 0,398 Wasser; diefs entspricht in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet $\Theta_{16}H_{34}\Theta$
Kohlenstoff	79,25	79,35
Wasserstoff	14,17	14,05
Sauerstoff	6,58	6,60
	100,00	100,00.

Essigsaures Cetyl, $\Theta_{18}H_{36}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$, bildet sich leicht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die erwärmte Lösung des Cetylalkohols in Eisessig. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird das abgeschiedene Oel mit verdünntem kohlensaurem Natron und zuletzt mit warmem Wasser

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, S. 413.

bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Es ist dann eine farblose, entfernt nach Essigsäure riechende, ölartige Flüssigkeit, welche bei + 14° zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt und, wie auch Becker fand, zwischen 18 und 19° flüssig wird. Das spec. Gewicht ist = 0,858 bei 20°. Da der Siedepunkt des essigsauren Cetyls und insbesondere der der folgenden Aetherarten so hoch liegt, dafs unter gewöhnlichem atmosphärischem Druck stets eine partielle Zersetzung eintritt, so wurde die Destillation zur Reindarstellung und Ermittelung des Siedepunkts unter vermindertem Druck im luftverdünnten Raume vorgenommen. Es ergab sich so, dafs das essigsaure Cetyl unter einem Quecksilberdruck von nur 202,5 Millim. (bei einem äufseren Barometerstand von 752,5 MM.) ohne Zersetzung zwischen 220 bis 225° überdestillirt. Für das destillirte Product wurde nachstehende Zusammensetzung gefunden :

0,494 Grm. gaben 1,374 Kohlensäure und 0,570 Wasser.

	gefunden	berechnet $C_{18}H_{36}O_2$
Kohlenstoff	75,91	76,03
Wasserstoff	12,90	12,64
Sauerstoff	11,19	11,33
	100,00	100,00.

Das in ganz analoger Weise dargestellte *buttersaure Cetyl*, $C_{20}H_{40}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{16}H_3 \\ C_4H_7O \end{matrix}\right\} O$, ist ebenfalls ein farbloses Oel von schwachem Buttersäuregeruch. Es erstarrt krystallinisch bei + 15° und wird bei 20° wieder flüssig. Das specifische Gewicht ist = 0,856 bei 20° und der Siedepunkt liegt (unter einem Quecksilberdruck von 202,5 MM.) zwischen 260 und 270°. Die Analyse ergab nachstehende Resultate :

0,494 Grm. gaben 1,383 Kohlensäure und 0,572 Wasser.

	gefunden	berechnet $C_{20}H_{40}O_2$
Kohlenstoff	76,71	76,90
Wasserstoff	12,94	12,82
Sauerstoff	10,35	10,28
	100,00	100,00.

Valeriansaures Cetyl, $C_{21}H_{42}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{16}H_{33} \\ C_5H_9O \end{matrix}\right\} O$, bildet sich ebenfalls beim Behandeln einer Mischung von Valeriansäurehydrat und Cetylalkohol und ist nach geeigneter Reinigung eine kaum nach Valeriansäure riechende farblose fettartige Masse, die erst bei 25° schmilzt, aber schon bei 20° wieder vollständig erstarrt. Das specifische Gewicht ist = 0,852 bei 20° und der Siedepunkt liegt unter einem Druck von 202 MM. Quecksilber zwischen 280 und 290°. Die Analyse führte zu folgender Zusammensetzung :

0,479 Grm. gaben 1,352 Kohlensäure und 0,562 Wasser.

	gefunden	berechnet $C_{21}H_{42}O_2$
Kohlenstoff	76,99	77,36
Wasserstoff	13,02	12,88
Sauerstoff	9,99	9,76
	100,00	100,00.

Mehrere Versuche zur Darstellung des ameisensauren Cetyls scheiterten vollständig. Der Aether konnte weder mit concentrirter Ameisensäure noch mittelst eines ameisensauren Salzes, Cetylalkohol und Säure erhalten werden. Die Aetherificirung des Cetylalkohols erfolgte auch bei der Gewinnung der obigen Aether um so leichter, je höher das Moleculargewicht der Säure war.

Für die drei homolog zusammengesetzten Aether des Cetylalkohols ergeben sich nun bezüglich ihrer Siede- und Schmelzpunkte folgende Differenzen :

	Essigs. Cetyl	Diff.	Butters. Cetyl	Diff.	Valerians. Cetyl
Siedepunkt (bei 202 MM.)	222-225°	40°	260-270	20°	280-290°
Schmelzpunkt	18°,5	1½°	20°	5°	25°
Erstarrungspunkt	14°		15°		20°
Spec. Gewicht bei 20°	0,858		0,856		0,852.

Der Schmelzpunkt des von Fridau *) zuerst beschriebenen Cetylaldehyds, $C_{16}H_{32}O$, liegt nach meinen Versuchen etwas niedriger, als er von diesem Chemiker beobachtet wurde. Ich erhielt denselben, wie Fridau, durch wiederholtes Kochen von reinem Cetylalkohol mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, bis die überstehende Flüssigkeit sich nicht mehr grün färbte, Behandeln des grünen Fetts mit heifser verdünnter Schwefelsäure, so lange diese noch Chromoxyd aufnahm, und Umkrystallisiren des in Alkohol schwer löslichen Theils des Products aus Aether unter Zusatz von Thierkohle. Die Analyse ergab dann folgende, der Zusammensetzung des Cetylaldehyds entsprechende Zahlen :

0,275 Grm. gaben 0,808 Kohlensäure und 0,335 Wasser.

	gefunden	berechnet $C_{16}H_{32}O$
Kohlenstoff	79,98	80,00
Wasserstoff	13,52	13,33
Sauerstoff	6,50	6,67
	100,00	100,00.

Der reine Cetylaldehyd ist ein weifser, undeutlich krystallinischer, fettig anzufühlender Körper, der zwischen 46 und 47° schmilzt und bei 45° wieder erstarrt. Fridau fand den Schmelzpunkt bei 52° und den Erstarrungspunkt bei 50°. In Alkohol ist der Cetylaldehyd weit weniger löslich, als in Aether, wie die nachstehenden von mir ermittelten Zahlen

---

*) Diese Annalen LXXXIII, 23; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1852, S. 612 f.

zeigen. Es lösen sich danach in 100 Theilen Aether oder Alkohol :

	Aether		Alkohol			
			von 98 pC.		von 84 pC.	
	bei 0°	bei 16°	bei 16°	b. Siedep.	b. 16°	b. Siedep.
Cetylaldehyd	11	16	0,64	12	0,23	4.

Es gelang mir so wenig wie Fridau, Verbindungen des Cetylaldehyds mit Ammoniak oder zweifach-schwefligsauren Alkalien darzustellen; seine weingeistige Lösung wird auch in der Siedehitze kaum durch salpeters. Silberoxyd-Ammoniak verändert.

Giefsen, im März 1864.

Ueber das Acetanilid;

von *C. G. Williams* *).

Das Acetanilid ist eine der zahlreichen Substanzen, welche Gerhardt 1852 erhielt, indem er die Anhydride einbasischer Säuren oder die Chlorverbindungen der in den letzteren enthaltenen Radicale auf primäre Monamine einwirken liefs. Die Reactionen, durch welche es entsteht, sind sehr einfach :

$$\underset{\text{Chloracetyl}}{C_2H_3OCl} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} = \underset{\text{Acetanilid}}{C_8H_9NO} + HCl;$$

$$\underset{\text{Essigsäure-Anhydrid}}{C_4H_6O_3} + \underset{\text{Anilin}}{2\,C_6H_7N} = \underset{\text{Acetanilid.}}{2\,C_8H_9NO} + H_2O.$$

Nur diese Bildungsweisen des Acetanilids werden in den Lehrbüchern der Chemie angegeben, aber es ist offenbar, dafs für die eingehendere Untersuchung des Acetanilids ein einfacheres Verfahren zur Darstellung desselben wünschenswerth ist.

---

*) Aus d. Journal of the Chemical Society [2] II, 106.

Ich fand im Anfang des letztverflossenen Jahres, dafs diese Verbindung in beliebiger Menge und mit grofser Leichtigkeit durch längeres Erhitzen (Cohobiren) von Anilin mit concentrirter Essigsäure dargestellt werden kann. Die Zersetzung besteht natürlich lediglich in der Ausscheidung von Wasser aus dem Salz, entsprechend der Gleichung :

$$\underset{\text{Essigs. Anilin}}{\text{Є}_8H_{11}N\text{Θ}_2} = \underset{\text{Acetanilid.}}{\text{Є}_8H_9N\text{Θ}} + H_2\text{Θ}.$$

Aber es ist nicht eben so klar, wefshalb das essigsaure Anilin bei Gegenwart von Wasser so geneigt ist, Wasser austreten zu lassen.

Kocht man das Product der Einwirkung mit Wasser und filtrirt die Lösung noch heifs, so scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in vollkommen reinen kleinen Krystallen aus.

Ein anderes Verfahren besteht darin, das Anilin und die Essigsäure eine Zeit lang zusammen sieden zu lassen und zu destilliren, bis das Uebergehende in dem Hals der Retorte zu erstarren beginnt. Wechselt man dann die Vorlage, so geht das Acetanilid vollkommen farblos über. Der Hals der Retorte mufs sehr heifs gehalten werden, damit das Acetanilid nicht in ihm erstarre und ihn verstopfe. Das erste nach diesem Verfahren erhaltene Präparat ergab bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
Є_8	96	71,11	71,46
H_9	9	6,67	6,94
N	14	10,37	—
Θ	16	11,85	—
	135	100,00.	

Läfst man gleiche Aequivalente gewöhnlichen Eisessig und Anilin eine Stunde lang zusammen sieden und destillirt nachher, so erhält man etwa ein dem der angewendeten Essigsäure gleiches Gewicht des reinen Products.

Ich habe kürzlich durch Hrn. Perkin erfahren, dafs das Acetanilid manchmal das, nach Béchamp's Verfahren im Grofsen dargestellte rohe Anilin begleitet, namentlich wenn die angewendete Säure sehr stark und in grofsem Ueberschufs vorhanden war.

Man erhält das Acetanilid als einen weifsen paraffinartigen festen Körper oder in kleinen farblosen Tafeln, je nachdem es durch Destillation oder durch Krystallisation aus Wasser dargestellt war. Es schmilzt nach Gerhardt bei 100^0, nach meiner Bestimmung bei 101^0. Das specifische Gewicht fand ich nach dem Schmelzen = 1,099 bei $10,5^0$. Wie schon Gerhardt angab, destillirt es ohne Zersetzung zu erleiden; ich fand den Siedepunkt bei 295^0, bei 755^{mm} Barometerstand.

Ich habe, unter Anwendung eines sehr reinen Präparats und mit grofser Sorgfalt, zwei Bestimmungen der Dampfdichte dieser Verbindung ausgeführt. Da der Siedepunkt derselben sehr hoch liegt, mufste ich den Ballon, so wie diefs Deville angab, in dem Dampf von siedendem Quecksilber erhitzen. Die eine Bestimmung ergab die Dampfdichte = 4,887, die andere = 4,807; für eine Condensation auf 2 Vol. *) berechnet sich die Dampfdichte zu 4,671.

Wenn auch das Acetanilid die Siedetemperatur des Quecksilbers so gut erträgt wie fast nur irgend eine andere organische Substanz, so hinterläfst es doch in dem Ballon einen bräunlichen Rückstand. Dieser Rückstand löst sich bei der Entfernung des Acetanilids mittelst Alkohol nicht auf; er ist auch in Benzol unlöslich, kann aber durch starke Schwefelsäure leicht weggebracht werden.

Das Acetanilid löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und flüchtigen Oelen. Aus einer heifs bereiteten Lösung in

*) $H_2\Theta$ = 2 Vol.

Citronenöl krystallisirt es beim Erkalten derselben in grofsen schönen Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser nicht gefällt. Es löst sich sehr leicht in warmer Schwefel- oder Salzsäure. Auch in kalt gehaltener Salpetersäure löst es sich, unter Bildung von β Nitranilin*); die Nitroverbindung wird auf Zusatz von Wasser ausgeschieden.

Zersetzt man das Acetanilid bei hoher Temperatur mittelst Natrium, so erhält man eine beträchtliche Menge Anilin und eine kleine Menge eines noch nicht näher untersuchten basischen Oeles von hohem Siedepunkt.

Da das Acetanilid nun leicht, in jeder Menge und mit geringen Kosten dargestellt werden kann, wird es wohl den Ausgangspunkt für zahlreiche Untersuchungen abgeben.

Untersuchungen über die Harnsäuregruppe;

von *Adolf Baeyer*.

Dritte Abhandlung.

Nachdem in den beiden ersten Mittheilungen **) über die Abkömmlinge der Harnsäure gezeigt worden ist, dafs dieselben Verbindungen von Harnstoff mit Säuren von 2 oder 3 Atomen Kohlenstoff sind, so ist zur vollständigen Erledigung dieses Kapitels nur noch die Betrachtung der letzteren erforderlich. In der Parabangruppe begegnet man dabei keinen Schwierigkeiten, da die betreffenden Säuren, die Oxal-, Glyoxal-, Glycol- und Essigsäure, vollständig untersucht sind; in der Alloxangruppe dagegen hat man es mit lauter

*) Diese Reaction hat bei Untersuchungen von Prof. Hofmann und Hrn. Mills Anwendung gefunden.

**) Diese Annalen CXXVII, 1 u. 199 und CXXX, 129.

wenig oder gar nicht bekannten zu thun. Die vorliegende Mittheilung hat den Zweck, diese Lücke auszufüllen und alle Zweifel, die wegen der eigenthümlichen Zusammensetzung noch über die Constitution dieser Substanzen gehegt werden konnten, zu heben. Zu gleicher Zeit wird man einige Thatsachen kennen lernen, die für die Geschichte der Malonsäure nicht ohne Interesse sind.

Nitrosomalonsäure $C_3O_4(NO)H_3$.

Die Violursäure bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Barbitursäure durch Eintritt von NO an Stelle von H, sie ist also eine Nitrosobarbitursäure. Da nun die Barbitursäure Malonylharnstoff ist, so mufs die Violursäure Nitrosomalonylharnstoff sein. Diese Ansicht findet ihre Bestätigung durch die Zersetzung der Violursäure mittelst Kalilauge. Trägt man nämlich das violette violursaure Kali in diese ein, so löst es sich unverändert mit rother Farbe; erwärmt man aber einige Zeit, so verschwindet die rothe Färbung, und es findet sich dann neben Harnstoff eine neue Säure in Lösung, die ich (diese Annalen CXXVII, 211) vorläufig Hydroviolursäure genannt habe, die aber nichts anderes ist als Nitrosomalonsäure. Die Zersetzung entspricht durchaus dem Zerfallen der Barbitursäure beim Kochen mit Kalilauge in Harnstoff und Malonsäure :

$$\underset{\text{Barbitursäure}}{N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right.} + 2\,H_2O = N_2\left\{\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right. + \underset{\text{Malonsäure}}{\left.\begin{matrix}C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

$$\underset{\text{Nitrosobarbitursäure}}{N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2(NO)H\\H_2\end{matrix}\right.} + 2\,H_2O = N_2\left\{\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right. + \underset{\text{Nitrosomalonsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_3O_2(NO)H\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Zur Darstellung der Säure kann man folgendermafsen verfahren :

Das aus 50 Grm. Hydurilsäure mittelst salpetrigsaurem Kali erhaltene violursaure Kali wird nach dem Auswaschen

mit etwa 200 CC. Kalilauge von ungefähr 1,2 spec. Gewicht drei bis vier Stunden im Wasserbade erwärmt. Die mehr oder weniger bräunliche Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Essigsäure schwach angesäuert und zur Entfernung des Farbstoffes zuerst mit wenig Alkohol versetzt, nach einiger Zeit von den abgeschiedenen braunen Flocken abfiltrirt und endlich mit wenigstens dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Da nitrosomalonsaure Kali scheidet sich dann in Oeltropfen ab, die bald zu farblosen oder schwach bräunlich gefärbten Blättchen erstarren. Die Ausbeute beträgt 25 Grm. Kalisalz. Zur Darstellung der Säure fällt man die kalte wässerige Lösung des letzteren mit salpetersaurem Silber und zersetzt das Silbersalz mit Salzsäure.

Die reine Säure krystallisirt beim Verdampfen der so erhaltenen Lösung im Vacuum in glänzenden prismatischen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung fängt schon bei schwachem Erwärmen an sich zu zersetzen, und zerfällt beim Kochen vollständig in Blausäure, Kohlensäure und Wasser :

$$C_3O_4(NO)H_3 = CNH + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Die trockene Säure schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech zuerst und explodirt dann mit scharfem Knalle.

Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie schon nach kurzem Liegen im Exsiccator verlieren. Die verwitterten Krystalle gaben folgende Zahlen :

I. 0,3258 Grm. gaben 0,3158 CO_2 und 0,0743 H_2O.

II. 0,2885 Grm. gaben 0,2799 CO_2 und 0,0630 H_2O.

Die Formel $C_3O_4(NO)H_3$ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_3	27,07	26,44	26,46
H_3	2,25	2,5	2,4
N	—	—	—
O_5	—	—	—

Die Substanz hinterliefs beim Verbrennen einen geringen Rückstand, woraus sich der zu niedrige Kohlenstoffgehalt erklärt.

Die Salze, welche die Nitrosomalonsäure mit den Alkalien bildet, sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol aus der Lösung gefällt; die Salze der Erden und schweren Metalle sind schwer- oder unlöslich und können durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Die Säure ist zweibasisch, es wurden aber nur neutrale Salze erhalten.

Nitrosomalonsaures Kali wird nach der oben beschriebenen Methode dargestellt und ist in Wasser sehr leicht löslich. Alkohol fällt es daraus bei schnellem Zusetzen in Oeltropfen, welche bald erstarren, bei langsamem in grofsen Blättchen. Durch zweimaliges Fällen mit Alkohol gereinigtes Salz gab folgende Zahlen :

I. 0,1868 Grm. gaben 0,1120 CO_2 und 0,0158 H_2O.

II. 0,4401 Grm. gaben 0,3488 SO_4K_2.

III. 0,9260 Grm. gaben 0,7340 SO_4K_2.

Die Formel $C_3O_4(NO)K_2H + aq.$ verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.
C_3	16,46	16,24	—	—
H_2	0,9	0,94	—	—
K_2	35,9	—	35,5	35,5.

Beim Erhitzen verpufft das Salz schwach unter Bildung von Cyankalium.

Nitrosomalonsaures Blei fällt beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Blei als ein aus mikroscopischen Prismen bestehender Niederschlag. Das Salz ist in heifsem Wasser wenig, in kaltem fast unlöslich und verliert beim Erhitzen auf 110° sein Krystallwasser nicht.

I. 0,3362 Grm. gaben 0,1274 CO_2 und 0,0294 H_2O.

II. 0,3511 Grm. gaben 0,3011 SO_4Pb_2.

Die Formel $C_3O_4(NO)Pb_2H + 2\,aq.$ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_3	10,1	10,3	—
H_3	0,85	0,98	—
Pb_2	58,15	—	58,3.

Nitrosomalonsaures Silber fällt beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als ein weifser amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Es schwärzt sich nicht am Lichte, löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak und verliert sein Krystallwasser nicht bei 110°.

I. 0,3323 Grm. gaben 0,1216 CO_2 und 0,0252 H_2O.

II. 0,6080 Grm. gaben 21,5 CC. N bei 3° C. und 767,7 MM., entsprechend 0,0268 N.

III. 0,3352 Grm. gaben mit HCl behandelt 0,2661 AgCl.

Die Formel $C_3O_4(NO)Ag_2H + aq.$ verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.
C_3	10,1	10,0	—	—
H_2	0,56	0,84	—	—
N	3,93	—	4,4	—
Ag_2	60,67	—	—	59,76.

Die löslichen Salze der Nitrosomalonsäure geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung und mit Kupfersalzen einen dunkelolivengrünen Niederschlag.

Amidomalonsäure $C_3O_4(NH_2)H_3$.

Natriumamalgam verwandelt die Nitroso- in die Amidomalonsäure, genau dieselbe Reaction, welche bei der Reduction der Violursäure zu Uramil stattfindet :

$$\left.\begin{matrix}C_3O_2H(NO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_3O_2H(NH_2)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Nitrosomalonsäure — Amidomalonsäure

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2H(NO)\\H_2\end{matrix}\right. \qquad N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2H(NH_2)\\H_2\end{matrix}\right.$$

Violursäure — Uramil.

Zur Darstellung dieser Säure löst man nitrosomalonsaures Kali in dem zehnfachen Gewicht Wasser auf und setzt unter

guter Abkühlung allmälig kleine Stücken Natriumamalgam hinzu. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, kann man gröfsere Stücke Amalgam eintragen, und mufs endlich zur Vollendung der Reaction die Flüssigkeit mit einem kleinen Ueberschufs an Amalgam zum Kochen erhitzen oder zwölf Stunden stehen lassen. Die Reaction ist beendet, wenn essigsaures Blei in der mit Essigsäure schwach angesäuerten und etwas verdünnten Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach einigen Augenblicken einen krystallinischen Niederschlag hervorbringt und wenn essigsaures Kupfer nicht mehr einen grünen Niederschlag giebt. Die Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure ganz schwach angesäuert, mit einem Ueberschufs von Bleizucker versetzt und der krystallinische Niederschlag von amidomalonsaurem Blei mit Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so erhaltene Lösung von Amidomalonsäure darf nicht erwärmt werden und liefert beim Verdunsten im Vacuum ziemlich grofse, undeutlich ausgebildete, glänzende Prismen, beim Versetzen mit einem Ueberschufs von Alkohol glänzende feine Nadeln der reinen Säure. Die Substanz enthält Krystallwasser, welches sie im Exsiccator allmälig vollständig verliert. Zur Analyse diente eine Probe, die mit Alkohol gefällt war und acht Tage unter dem Exsiccator gelegen hatte.

I. 0,2722 Grm. gaben 0,3010 CO_2 und 0,1122 H_2O.

II. 0,2955 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 0,5430 Platinsalmiak.

Die Formel $C_3O_4(NH_2)H_3$ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_3	30,25	30,16	—
H_5	4,2	4,58	—
N	11,76	—	11,51.

Die Amidomalonsäure schmilzt beim Erhitzen unter Entwickelung von Kohlensäure und hinterläfst einen festen farblosen Rückstand, der aus Glycocoll besteht. Sie schmeckt

angenehm sauer wie Citronensäure und löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung entwickelt beim Erwärmen Kohlensäure, indem die Amidomalonsäure glatt in dieselbe und in Glycocoll zerfällt :

$$\underset{\text{Amidomalonsäure}}{C_3O_4(NH_2)H_3} = \underset{\text{Glycocoll.}}{C_2O_2(NH_2)H_3} + CO_2$$

So erhaltenes Glycocoll gab bei der Verbrennung folgende Zahlen :

0,3026 Grm. gaben 0,3578 CO_2 und 0,1879 H_2O.

Die Formel $C_2O_2(NH_2)H_3$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C_2	32	32,2
H_5	6,6	6,9.

Diese Reaction bietet ein doppeltes Interesse dar, indem man einerseits aus Harnsäure Glycocoll, andererseits aus einem Derivat der Malonsäure einen Abkömmling der Essigsäure, die Amidoessigsäure, darstellen kann.

Die Alkalisalze der Amidomalonsäure sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol daraus in Krystallen gefällt. Das Ammoniaksalz bildet glänzende prismatische Krystalle. Die anderen Metallsalze sind schwer lösliche krystallinische Niederschläge. Das Kalk- und Barytsalz ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und kann daraus krystallisirt werden, das Kupfersalz ist ein weifsgrüner Niederschlag. Versetzt man eine Lösung von amidomalonsaurem Kali mit essigsaurem Kupfer, so erhält man ein blaues Krystallpulver, welches ein Doppelsalz zu sein scheint. In alkalischer Lösung reducirt die Säure das Kupferoxyd beim Erwärmen zu Kupferoxydul. Das Silber- und das Bleisalz sind farblose krystallinische Niederschläge. Die Säure scheint einbasisch zu sein, wenigstens giebt Bleizucker nur ein Salz mit 1 At. Metall, das

Amidomalonsaures Blei. — Nach der oben beschriebenen Methode dargestellt scheidet es sich aus einer concentrirten Flüssigkeit als körnig-krystallinischer Niederschlag, aus einer verdünnten in feinen glänzenden Nadeln ab. Das Salz ist wasserfrei und gab folgende Zahlen :

I. 0,5178 Grm. gaben 0,2999 CO_2 und 0,1012 H_2O.

II. 0,3840 Grm. gaben 0,2626 SO_4Pb_2.

Die Formel $C_3O_4(NH_2)H_2Pb$ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_3	16,3	15,8	—
H_4	1,8	2,2	—
Pb	46,7	—	46,7.

Mesoxalsäure $C_3O_5H_2$.

Die Amidomalonsäure wird von den Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen und vollständig zerstört; nur mit Jod gelingt es, die Reaction nach dem ersten Schritte festzuhalten. Fügt man nämlich zu einer kalten wässerigen Lösung von Amidomalonsäure, zu der man etwas Jodkalium gesetzt hat, Jod hinzu, so findet vollständige Entfärbung statt, so lange noch unzersetzte Säure vorhanden ist. Da hierbei nicht die geringste Gasentwickelung stattfindet, so geht die Zersetzung folgendermafsen vor sich :

$$\underset{\text{Amidomalonsäure}}{C_3O_4(NH_2)H_3} + H_2O + J_2 = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3O_5H_2} + HJ + NH_4J$$

und entspricht durchaus der Entstehung von Alloxan durch Oxydation des Uramils :

$$\underset{\text{Uramil}}{N_2C_3O_2\overset{CO}{\underset{H_2}{}}(NH_2)H} + H_2O + Cl_2 = \underset{\text{Alloxan.}}{N_2\overset{CO}{\underset{H_2}{C_3O_3}}} + HCl + NH_4Cl$$

Wird das Jod nicht mehr entfärbt, so erhält man auf Zusatz von essigsaurem Baryt *mesoxalsauren Baryt* als amorphen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Das Salz enthält Krystallwasser, welches es erst über 110° verliert.

I. 0,5060 Grm. gaben 0,2377 CO_2 und 0,0558 H_2O.

II. 0,3574 Grm. gaben 0,2950 SO_4Ba_2.

Die Formel $C_3O_5Ba_2 + 3$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_3	12,8	12,8	—
H_3	1,1	1,2	—
Ba_2	48,9	—	48,6.

Bei 150 bis 160° verliert das Salz alles Krystallwasser und gab folgende Zahlen :

I. 0,6113 Grm. gaben 0,3121 CO_2 und 0,0162 H_2O.

II. 0,3644 Grm. gaben 0,3411 SO_4Ba_2.

Die erhaltenen 0,0162 Grm. Wasser entsprechen 0,29 pC. Wasserstoff, das Salz ist also wasserfrei. Die Formel $C_3O_5Ba_2$ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_3	14,2	13,9	—
Ba_2	54,2	—	55,1.

Bei der hohen Temperatur, die zur Verjagung des Krystallwassers nöthig war, schien sich die Substanz etwas zersetzt zu haben, wodurch sich auch der zu hohe Barytgehalt erklärt.

Es gelang übrigens nicht, aus diesem Barytsalze die Säure rein zu erhalten, da beim Zersetzen desselben mit Schwefelsäure viel Oxalsäure gebildet wurde. Oxydirende Mittel verwandeln sie ebenfalls in CO_2 und Oxalsäure, gerade so wie der Mesoxalharnstoff (Alloxan) durch dieselben in Kohlensäure und Oxalharnstoff (Parabansäure) zerlegt wird.

$$\overset{C_3O_3}{\underset{H_2}{}}O_2 + O = \overset{C_2O_2}{\underset{H_2}{}}O_2 + CO_2$$

Mesoxalsäure — Oxalsäure

$$\overset{CO}{\underset{H_2}{N_2C_3O_3}} + O = \overset{CO}{\underset{H_2}{N_2C_2O_2}} + CO_2$$

Alloxan — Parabansäure.

Das Kalksalz der Säure ist leichter löslich wie das Barytsalz und krystallisirt in Warzen; das Silbersalz ist ein weifser

Niederschlag, der auf Zusatz von etwas Ammoniak beim Erwärmen sehr leicht reducirt wird.

Die Bildung der Mesoxalsäure auf diesem Wege ist besonders defshalb interessant, weil Wöhler und Liebig diese Säure direct aus dem Alloxan durch Zersetzen mit Baryt oder Bleioxyd erhalten hatten und weil Gerhardt aus dieser Reaction die richtige Formel des Alloxans hergeleitet hat. Dafs man trotzdem über die Natur der Alloxangruppe im Unklaren war, lag einerseits an der mangelhaften Kenntnifs der Mesoxalsäure und ihrer Derivate, andererseits an der unvollständigen Untersuchung der Fundamentalreaction. Wöhler und Liebig hatten nämlich bei der Zersetzung des Alloxans mit Bleizucker ein noch stickstoffhaltiges, und bei Anwendung von Barytwasser ein Product erhalten, von dem nur eine Barytbestimmung gemacht wurde. Sie wurden daher bei der Aufstellung der Formel wohl mehr durch die Natur der Reaction als die Resultate der Analyse geleitet, um so mehr, als es nach Versuchen, die ich selber angestellt, sehr schwer ist, das nach ihrer Methode erhaltene Barytsalz in reinem Zustande darzustellen. In den vorliegenden Untersuchungen ist nun diese Schwierigkeit so vermieden, dafs man die Mesoxalgruppe in der Harnstoffverbindung bis zur Malongruppe reducirt, dann vom Harnstoff abgespalten und endlich die erhaltene Malon- oder vielmehr Nitrosomalonsäure zu Mesoxalsäure oxydirt hat. Dabei zeigt sich aber der eigenthümliche Umstand, dafs die so gewonnene Mesoxalsäure mit der nach Liebig und Wöhler's Methode dargestellten nicht identisch ist. Während nämlich das aus Amidomalonsäure dargestellte Barytsalz in schweren, zu Warzen vereinigten Krystallen erhalten wird, bildet das aus Alloxan gewonnene Salz Blättchen; ersteres hält viel stärkeres Erhitzen aus wie dieses, giebt aber beim Zersetzen mit Schwefelsäure eine viel unbeständigere Säure. Ferner verliert

jenes sein Krystallwasser erst ziemlich hoch über 110°, während dieses nach Svanberg und Kolmodin (Berzelius' Jahresbericht XXVII, 165) schon bei 100° wasserfrei wird. Ob dieses verschiedene Verhalten auf einer Verunreinigung des aus Alloxan bereiteten Salzes beruht, oder ob die beiden Säuren nur isomer sind, will ich noch nicht entscheiden, da hierzu ein genaueres vergleichendes Studium derselben erforderlich ist.

Die directe Spaltung in Harnstoff und eine Säure, welche man beim Alloxan, der Barbitur- und Violursäure ausführen kann, ist übrigens nicht bei allen Körpern dieser Gruppe möglich. Dialursäure und Uramil geben z. B. mit Kali gekocht nicht Oxy- oder Amidomalonsäure, indem die Zersetzung in anderer Richtung vor sich geht. Wie in diesem Falle wahrscheinlich die geringe Beständigkeit der Malonsäurederivate, so verhindert in anderen Fällen die grofse Beständigkeit der Harnstoffverbindungen das glatte Zerfallen derselben. So wird die Hydurilsäure durch kochende Kalilauge nicht verändert und erst durch schmelzendes Kalihydrat, dann aber unter völliger Zerstörung, zersetzt. Für die Frage nach der Natur der Alloxangruppe ist dieser Umstand ohne Bedeutung, da man einerseits aus jedem Gliede derselben ein anderes darstellen kann, welches sich leicht spalten läfst, z. B. aus Dialursäure entweder Alloxan oder Barbitursäure, und andererseits die vom Harnstoffe abgespaltenen Säuren in derselben Weise verändern kann, wie die ursprünglichen Harnstoffverbindungen.

Es wird hierdurch also mit völliger Strenge bewiesen, dafs die Alloxangruppe aus substituirten Harnstoffen besteht, und dafs der Reihe derselben eine Reihe von Säuren entspricht, welche zwischen der Malon- und der Mesoxalsäure liegen. Da dasselbe schon früher von der Parabangruppe nachgewiesen ist, so kann man das Ergebnifs meiner Unter-

suchungen über die Harnsäuregruppe folgendermafsen zusammenfassen : Die Abkömmlinge der Harnsäure bestehen zum Theil aus substituirten Harnstoffen, welche die Stammreihe bilden (Alloxanreihe : Alloxan, Dialursäure, Barbitursäure; Parabanreihe : Parabansäure, Allantursäure, Hydantoïn, Acetylharnstoff), zum Theil aus mehr oder weniger complicirten Derivaten derselben.

Endlich möge hier noch eine Uebersicht derjenigen Substanzen Platz finden, deren Zusammenhang mit der entsprechenden Säure experimentell nachgewiesen ist :

$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right.$ Alloxan	$\left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Mesoxalsäure.
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ Barbitursäure	$\left.\begin{matrix}C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Malonsäure.
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2(NO)H\\H_2\end{matrix}\right.$ Violursäure	$\left.\begin{matrix}C_3O_2(NO)H\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Nitrosomalonsäure.
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2(NH_2)H\\H_2\end{matrix}\right.$ Uramil	$\left.\begin{matrix}C_3O_2(NH_2)H\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Amidomalonsäure.
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right.$ Parabansäure	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Oxalsäure.
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_2OH_2\\H_2\end{matrix}\right.$ Hydantoïn	$\left.\begin{matrix}C_2OH_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Glycolsäure.
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_2OH_3\\H_3\end{matrix}\right.$ Acetylharnstoff	$\left.\begin{matrix}C_2OH_3\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure.

Ueber die Synthese der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe;

von *Bernhard Tollens* und *Rudolph Fittig*.

Durch die schönen Arbeiten von Kolbe, Frankland und Wurtz sind wir mit einer Gruppe von Kohlenwasserstoffen bekannt geworden, deren näheres Studium defshalb von besonders hohem Interesse sein mufs, weil sie einerseits, wenn man nur ihre Bildung berücksichtigt, als die Radicale von Alkoholen erscheinen, andererseits aber durch ihr chemisches Verhalten wiederum deutlich zeigen, dafs sie nicht die wirklichen isolirten Radicale sind. Alle Versuche, aus ihnen die Alkohole, aus denen sie entstanden waren, oder Derivate dieser zu regeneriren, scheiterten. Bis in die neueste Zeit sind diese Kohlenwasserstoffe wenig untersucht worden, wovon der Grund wohl darin liegen mag, dafs bis vor Kurzem nur die zur Gruppe der Fettkörper gehörenden Verbindungen dieser Art dargestellt waren und diese der Einwirkung chemischer Agentien grofsen Widerstand entgegensetzten. Seitdem nun aber von Cannizzaro und Rossi *) analoge Verbindungen in der aromatischen Reihe erhalten waren, seitdem der Eine von uns aus dem Monobrombenzol das sogenannte Phenyl abgeschieden und gefunden hatte, dafs aus diesem zahllose andere meist schön krystallisirende Verbindungen durch ganz glatte Reactionen darstellbar sind, war die Aussicht, Aufschlufs über die Natur dieser merkwürdigen Kohlenwasserstoffe zu erhalten, wesentlich vergröfsert worden. Bei der ausführlichen Untersuchung des Phenyls, über deren Resultate der Eine von uns nächstens weitere Mittheilungen machen wird, zeigte es sich, dafs, welche Körper

---

*) Diese Annalen CXXI, 250.

man auch auf dasselbe einwirken läfst, sich niemals daraus wieder eine Verbindung mit 6 Atomen Kohlenstoff bildet, dafs also bei der Entstehung des Phenyls aus Monobrombenzol die beiden Atomgruppen C_6H_5 sich so fest an einander gelagert haben müssen, dafs sie nicht wieder von einander zu trennen sind. Aus den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten des Phenyls folgt mit Evidenz, dafs es vollständig aus der Benzolreihe herausgetreten ist.

Von Wurtz sind in der Fettsäurereihe durch die Vereinigung der Radicale zweier verschiedener Alkohole die sogenannten gemischten Radicale dargestellt worden. Wenn derartige Verbindungen auch in der aromatischen Reihe darstellbar waren, so liefs sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit voraussehen, dafs diese der Untersuchung keine so grofse Hindernisse entgegenstellen würden, wie die der Fettsäurereihe, und dafs sie aus diesem Grunde die geeignetsten Verbindungen für das Studium der sogenannten Alkoholradicale überhaupt sein würden. Die Darstellung und Untersuchung derartiger Kohlenwasserstoffe schien uns aber defshalb noch von höherem Interesse zu sein, weil durch eine Vereinigung des C_6H_5 im Brombenzol mit verschiedenen Radicalen der Aethylreihe Kohlenwasserstoffe entstehen mufsten, welche gleiche Zusammensetzung mit den Homologen des Benzols besitzen und vielleicht mit diesen identisch sein würden.

Wir geben im Nachfolgenden die Resultate unserer bis jetzt in dieser Hinsicht angestellten Versuche.

1. *Methyl-Phenyl* $C_7H_8 \left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}\right)$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wählten wir dieselbe Methode, welche von Wurtz mit Erfolg zur Gewinnung der gemischten Radicale der Aethylreihe eingeschlagen wurde. Gleiche Moleculargewichte Jodmethyl (welches wegen seiner

geringeren Flüchtigkeit statt des Brommethyls angewandt wurde) und Monobrombenzol wurden in einer Retorte gemischt und überschüssiges Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Da bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach längerem Stehen keine merkliche Einwirkung stattfand, wurde die Retorte mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden und allmälig im Wasserbade erwärmt. Unter beständiger Gasentwickelung wirkte das Natrium jetzt ein, bedeckte sich mit einer dunkeln Schicht und sank unter. Als keine weitere Einwirkung mehr stattfand und blankes metallisches Natrium nicht mehr anlief, wurde abdestillirt und das Destillat einer fractionirten Destillation unterworfen. Es bestand zum gröfsten Theil aus Benzol und hoch siedendem Phenyl und enthielt nur eine geringe Menge eines zwischen 105 und 115° siedenden Kohlenwasserstoffs. Da das angewandte Monobrombenzol rein und frei von Benzol gewesen war, mufste die Zersetzung offenbar in anderer Weise verlaufen sein, als wir gehofft hatten. Wir haben das sich entwickelnde Gas nicht untersucht, aber es ist wahrscheinlich, dafs das Jodmethyl sich theilweise in Aethylen umgewandelt und der dabei frei gewordene Wasserstoff mit dem im status nascendi befindlichen Phenyl Benzol gebildet hat. Die Entstehung der verhältnifsmäfsig grofsen Quantität Benzol läfst sich nicht gut anders erklären, da die Substanzen völlig wasserfrei angewandt wurden.

Wir änderten den Versuch nun so ab, dafs das Gemisch von Jodmethyl und Brombenzol mit ungefähr dem gleichen Volumen wasser- und alkoholfreiem Aether verdünnt und darauf das Natrium hinzugefügt wurde. Die Einwirkung war jetzt weit lebhafter und es fand freiwillige Erwärmung statt, so dafs das Gefäfs in kaltes Wasser gesetzt werden mufste. Nach mehreren Stunden wurde abdestillirt. Das Destillat enthielt jetzt kein Benzol und nur äufserst geringe

Mengen von Phenyl. Nachdem der Aether im Wasserbade bei 60⁰ entfernt war, destillirte fast die ganze Flüssigkeit zwischen 108 und 116⁰ über, und nach zwei- bis dreimaliger Rectification über einem Stückchen Natrium wurde eine ansehnliche Quantität einer bei 111⁰ constant siedenden Flüssigkeit erhalten. Diese hatte die Zusammensetzung des Methyl-Phenyls $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\} = C_7H_8$.

I. 0,2026 Grm. Substanz gaben 0,6769 Kohlensäure = 0,18461 C und 0,1590 Wasser = 0,01767 H.

II. 0,2438 Grm. gaben 0,81935 Kohlensäure = 0,22346 C und 0,1934 Wasser = 0,02149 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_7	84	91,30	91,12	91,66
H_8	8	8,70	8,72	8,81
	92	100,00.		

Das Methyl-Phenyl ist eine wasserklare, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit von 0,881 specifischem Gewicht bei 5⁰ und 111⁰ Siedepunkt. Es gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Toluol aus Steinkohlentheeröl, dessen Siedepunkt nach den Angaben von Wilbrand und Beilstein*) ebenfalls bei 111⁰ liegt. Aber nicht nur in Betreff der physikalischen Eigenschaften findet diese Uebereinstimmung statt, auch im chemischen Verhalten konnten wir keine Verschiedenheit wahrnehmen. Wir haben alle für das Toluol characteristische Verbindungen mit derselben Leichtigkeit aus Methyl-Phenyl erhalten.

Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht oder rothe rauchende wirkte sehr energisch auf das Methyl-Phenyl ein. Unter starker Erwärmung und heftigem Aufschäumen löste es sich darin auf und beim Erkalten oder auf Wasserzusatz

*) Diese Annalen CXXVIII, 259.

schied sich ein schweres gelbes Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium den eigenthümlichen bittermandelartigen Geruch des Nitrotoluols und den constanten Siedepunkt 222 bis 223° besafs. Der Siedepunkt des Nitrotoluols liegt nach Deville *) bei 225°, nach Wilson **) bei 220 bis 225°, nach E. Kopp ***) bei 230°.

0,1723 Grm. gaben 0,3882 Kohlensäure = 0,10587 G und 0,081 Wasser = 0,009 H.

	Berechnet		Gefunden
G_7	84	61,31	61,45
H_7	7	5,11	5,22
N	14	10,22	—
Θ_2	32	23,36	—
	147	100,00.	

Da das Toluidin die einzige krystallisirende Base der Benzolreihe ist, so schien uns die Darstellung derselben aus dem Methyl-Phenyl für die Entscheidung der Frage, ob dieses mit dem Toluol identisch oder nur isomerisch ist, von besonderer Wichtigkeit zu sein. Wir behandelten defshalb die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, welches Reductionsmittel, wie Wilbrand und Beilstein vor Kurzem zeigten und wie wir vollständig bestätigt fanden, dem Schwefelammonium und auch der Methode von Béchamp bei Weitem vorzuziehen ist. Bei gelindem Erwärmen löste sich die Nitroverbindung unter starkem Aufschäumen klar auf. Es wurde mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das zurückgebliebene krystallinische salzsaure Salz lieferte

*) Journal für pract. Chemie XXV, 341.

**) Diese Annalen LXXVII, 217.

***) Laurent u. Gerhardt's Compt. rend. 1849, 149.

bei der Destillation mit Natronlauge eine flüssige, in Wasser wenig lösliche Base, welche auch bei starker Abkühlung nicht fest wurde. Anfänglich glaubten wir eine mit dem Toluidin nur isomerische Base erhalten zu haben; da indessen schon Noad *) bei der Untersuchung der Toluylsäure die Beobachtung gemacht hatte, dafs das daraus dargestellte Toluidin nicht sofort, sondern erst nach vorheriger Reinigung durch Darstellung und Umkrystallisiren des oxalsauren Salzes fest wurde, so war es möglich, dafs auch unsere Base noch nicht vollständig rein war und eine verhältnifsmäfsig geringe Verunreinigung das Erstarren derselben verhindern konnte. Wir fügten defshalb zu dem mit Natronlauge erhaltenen Destillat eine concentrirte Lösung von Oxalsäure. Die Oeltropfen erstarrten momentan, lösten sich beim Erwärmen auf und beim Erkalten krystallisirte das saure oxalsaure Salz in schönen farblosen Nadeln. Diese wurden noch zweimal aus heifsem Wasser umkrystallisirt und darauf in heifser wässeriger Lösung mit Natronlauge zersetzt. Jetzt schieden sich Oeltropfen ab, welche beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig erstarrten und alle Eigenschaften des Toluidins besafsen. In Wasser war die Base sehr wenig, in Alkohol leicht löslich und aus dieser Lösung krystallisirte sie beim Verdunsten in farblosen Blättchen, welche sich an der Luft nicht färbten, aber, zumal neben Schwefelsäure, allmälig sich verflüchtigten. Der Schmelzpunkt wurde bei $40^{0},5$ gefunden, was mit der Angabe von Muspratt und Hofmann **) über das Toluidin genau übereinstimmt. Von Chlorkalk wurde die Lösung der Base schwach gelblich gefärbt. Die salzsaure Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid einen aus schönen gelben Nadeln

---

*) Diese Annalen LXIII, 305.

**) Daselbst LIV, 16.

bestehenden Niederschlag, der mit einem Gemisch von Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

0,1339 Grm. dieser Platinverbindung hinterliefsen beim Glühen 0,04235 = 31,63 pC. Platin.

Die Formel C_7H_9N, HCl, $PtCl_2$ verlangt 31,49 pC. Platin.

Für das Toluol des Steinkohlentheeröls ist das Verhalten bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure besonders characteristisch, indem es dadurch, wie Deville und Hofmann zeigten, vollständig in Benzoësäure verwandelt wird. Wir haben das Methyl-Phenyl ebenfalls der Einwirkung dieses Oxydationsmittels unterworfen und dadurch eine Säure erhalten, die nach gehöriger Reinigung alle Eigenschaften der Benzoësäure besafs. Sie schmolz zwischen 119 und 120°; sie löste sich leicht in kochendem Wasser und schmolz darin, wenn eine zur vollständigen Lösung ungenügende Menge angewandt wurde; sie sublimirte unzersetzt in den für die Benzoësäure so characteristischen Formen, und ihr Dampf sowohl, wie ihre wässerige Lösung besafsen den eigenthümlichen, zum Husten reizenden Geruch der Benzoësäure.

0,2147 Grm. dieser Säure gaben 0,5371 Kohlensäure = 0,14648 C und 0,0963 Wasser = 0,0107 H.

	Berechnet		Gefunden *)
C_7	84	68,85	68,23
H_6	6	4,92	4,98
O_2	32	26,23	—
	122	100,00.	

*) Nach dem blofsen Umkrystallisiren aus Wasser hatte die Säure durchaus nicht das Aussehen der Benzoësäure, sie war nur klein und undeutlich krystallisirt, so dafs wir sie anfänglich für Salylsäure hielten, aber der Eine von uns hat schon früher (diese Annalen CXX, 222) gezeigt, dafs äufserst geringe Verunreinigungen hinreichen, das Krystallisationsvermögen der Benzoësäure sehr zu beeinträchtigen. In der That krystallisirte auch diese Säure sogleich in den grofsen Blättern, nachdem sie durch

Zur weiteren Bestätigung der Identität dieser Säure mit der Benzoësäure wurde noch das Kalksalz dargestellt. Es krystallisirte wie der benzoësaure Kalk in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln.

0,12555 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0206 = 16,41 pC. Wasser. Der benzoësaure Kalk $C_7H_5CaO_2 + 1^1/_2 H_2O$ enthält 16,07 pC. Wasser.

0,1037 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,05005 schwefelsauren Kalk = 0,01472 Grm. = 14,20 pC. Ca.

Die Formel $C_7H_5CaO_2$ verlangt 14,18 pC. Ca.

Das Methyl-Phenyl löst sich ferner mit derselben Leichtigkeit, wie das Toluol, in rauchender Schwefelsäure und giebt damit eine Sulfosäure, deren leicht lösliches Barytsalz beim Verdunsten in Krystallen erhalten wurde.

Nach diesen Versuchen glauben wir, dafs an der Identität des Methyl-Phenyls und des Toluols im Steinkohlentheeröl nicht mehr zu zweifeln ist.

2. *Aethyl-Phenyl*, $C_8H_{10}\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right)$.

Wir erhielten diesen Kohlenwasserstoff auf dieselbe Weise, wie das Methyl-Phenyl, aus einem Gemisch von Brombenzol und Bromäthyl. Auch hier zeigte sich das Verdünnen des Gemisches mit reinem Aether sehr vortheilhaft. Die Einwirkung des Natriums war ziemlich energisch, so dafs Abkühlung von aufsen nöthig war. Das Destillat enthielt nur Spuren von Phenyl, kein Benzol, und bestand nach der Entfernung des Aethers fast ganz aus einem bei 133° constant siedenden Kohlenwasserstoff, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte:

einmalige Sublimation gereinigt war. Die Säure, welche zur Analyse verwandt wurde, war nur durch Umkrystallisiren gereinigt und die geringe Differenz im gefundenen und berechneten Kohlenstoffgehalt rührt defshalb offenbar von einer geringen Verunreinigung her.

I. 0,2925 Grm. gaben 0,9653 Kohlensäure = 0,2633 Ɵ und 0,2518 Wasser = 0,028 H.

II. 0,27525 Grm. gaben 0,9075 Kohlensäure = 0,2475 Ɵ und 0,2351 Wasser = 0,0261 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	90,57	90,02	89,92
H_{10}	10	9,43	9,57	9,48
	106	100,00.		

Das Aethyl-Phenyl ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Toluol sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 133° siedet.

Von concentrirter Salpetersäure wird es unter starker Erwärmung und stürmischer Entwickelung rother Dämpfe gelöst. Beim Erkalten und auf Wasserzusatz scheidet sich eine ölförmige Nitroverbindung ab. Diese wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und durch wiederholte Destillation gereinigt.

0,21955 Grm. gaben 0,50905 Kohlensäure = 0,13883 Ɵ und 0,1191 Wasser = 0,01323 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	63,58	63,23
H_9	9	5,96	6,03
N	14	9,27	—
O_2	32	21,19	—
	151	100,00.	

Das Nitroäthylphenyl bildet ein hellgelbes, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel, riecht dem Nitrobenzol ähnlich und siedet ohne Zersetzung bei 233°.

Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wurde diese Nitroverbindung leicht reducirt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff blieb beim Verdunsten ein etwas gefärbtes Salz zurück, welches bei der Destillation mit Natronlauge die Base in farblosen Oeltropfen lieferte, die sich an der Luft bald bräunten,

aber nicht fest wurden. Mit Oxalsäure verband sich die Base zu einem in grofsen farblosen Nadeln krystallisirenden, in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslichen Salz. Die Lösung des salzsauren Salzes gab mit Platinchlorid einen gelben, in glänzenden Schuppen krystallisirenden Niederschlag.

In gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure löst sich das Aethyl-Phenyl rasch auf. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt erhält man ein sehr beständiges, in schönen sternförmig vereinigten, platten, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Barytsalz, welches in Wasser weit weniger löslich ist, als der sulfotoluolsaure Baryt.

Beim Erhitzen auf 150° verlor das lufttrockene Salz Nichts an Gewicht.

0,18625 Grm. lieferten nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,08555 schwefelsauren Baryt = 0,0503 Grm. = 27,01 pC. Ba.

0,4173 Grm. mit Soda und Salpeter geschmolzen gaben 0,3683 schwefelsauren Baryt = 0,05062 Grm. = 12,13 pC. S.

Die Formel $\text{Є}_8H_9Ba\text{SΘ}_3$ verlangt 27,02 pC. Ba und 12,62 pC. S.

Das Kalksalz der Sulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als eine glänzende, durchscheinende Salzmasse zurück.

0,21965 Grm. dieses Salzes lieferten nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0744 schwefelsauren Kalk = 0,02188 Grm. = 9,96 pC. Ca.

Die Formel $\text{Є}_8H_9Ca\text{SΘ}_3$ verlangt 9,76 pC. Ca.

Die freie Säure wurde aus dem Barytsalze durch Ausfällen des Baryts mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure dargestellt. Das im Wasserbade zum Syrup eingedampfte Filtrat erstarrte im Vacuum zu einer festen, sehr zerfliefslichen Masse von stark saurem und zugleich bitterem Geschmack, welche beim Erhitzen schmilzt und sich erst in höherer Temperatur schwärzt. Dieselbe Säure erhält man in feinen farblosen Nadeln krystallisirt, wenn man die Lösung des Methyl-Phenyls in rauchender Schwefelsäure einige Zeit stehen läfst.

Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt nur langsam auf das Aethyl-Phenyl ein. Es bildet sich eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure, welche sich aus der heifsen Lösung in kleinen, undeutlichen Krystallen absetzt. Im Aussehen unterscheidet sie sich sehr von der Benzoësäure und ihre verhältnifsmäfsig leichte Löslichkeit in heifsem Wasser zeigt, dafs sie nicht Terephtalsäure ist. Wir vermuthen, dafs sie identisch mit Noad's Toluylsäure ist, mit der sie die gröfste Aehnlichkeit zeigt, aber wir konnten uns bis jetzt noch nicht hinreichendes Material zu einer genaueren Untersuchung derselben verschaffen.

3. *Amyl-Phenyl*, $C_{11}H_{16}\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Big)$.

Auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch von Brombenzol und Bromamyl wirkt metallisches Natrium rasch unter bedeutender Erwärmung ein. Selbst wenn man das Gefäfs in kaltes Wasser stellt, ist schon nach ganz kurzer Zeit die Zersetzung beendigt. Destillirt man jetzt ab, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche aufser dem zum Verdünnen angewandten Benzol nur Spuren von Amyl und Phenyl, aber eine beträchtliche Menge eines bei 193° siedenden Kohlenwasserstoffs enthält, der sich durch einige Destillationen leicht rein erhalten läfst und dann die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$ besitzt.

I. 0,24747 Grm. gaben 0,6735 Kohlensäure = 0,18368 C und 0,2152 Wasser = 0,02391 H.

II. 0,2485 Grm. gaben 0,8029 Kohlensäure = 0,21897 C und 0,2471 Wasser = 0,02746 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	89,19	88,53	88,12
H_{16}	16	10,81	11,52	11,05
	148	100,00.		

Das Amyl-Phenyl ist eine wasserklare Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht benzolartigem Geruch. Es siedet bei 195° und hat bei 12° das spec. Gewicht 0,859.

In seinem Verhalten zeigt es die gröfste Aehnlichkeit mit dem Benzol und dessen Homologen.

Rauchende Salpetersäure färbt es anfangs dunkel und löst es dann unter heftiger Reaction und starker Erwärmung auf. Beim Erkalten und auf Wasserzusatz scheidet sich eine ölförmige Nitroverbindung $C_{11}H_{15}NO_2$ ab, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann.

I. 0,2822 Grm. gaben 0,7017 Kohlensäure = 0,19137 C und 0,1971 Wasser = 0,0219 H.

II. 0,27355 Grm. gaben 17,7 CC. Stickgas bei 5° und 754mm Druck = 17,1 CC. bei 0° und 760mm Druck = 0,021481 N.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	68,39	67,81
H_{15}	15	7,77	7,76
N	14	7,25	7,85
O_2	32	16,59	—
	193	100,00.	

Die Analyse deutet auf eine geringe Verunreinigung mit Dinitroamylphenyl, welches sich, wie uns ein directer Versuch zeigte, sehr leicht bildet, wenn die Temperatur bei der Einwirkung der Salpetersäure zu hoch wird, oder wenn man nachträglich noch erwärmt.

Wir versuchten aus dem Nitroamylphenyl die entsprechende Base darzustellen. Die Reduction mit Zinn und Salzsäure gelang leicht und vollständig, aber als wir die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge versetzten, erhielten wir einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich an der Luft so rasch intensiv blau färbte, dafs er nicht einmal ohne vollständige Zersetzung abfiltrirt werden konnte. Unter diesen Umständen konnten wir ohne Anwendung einer grofsen Menge von

Material nicht die Hoffnung hegen, die Base in reinem Zustande zu erhalten.

Chlor wirkt sehr langsam auf das Amyl-Phenyl ein, unter schwacher Entwickelung von Salzsäure. Je länger man das Einleiten des Gases fortsetzt, um so dickflüssiger wird die Masse und schliefslich nimmt sie die Consistenz des Terpentins an, ohne dafs sich, selbst nach mehrtägiger Behandlung mit Chlorgas, nur eine Spur von Krystallisation zeigt. Da die entstandenen Producte beim Versuch, sie durch Destillation zu reinigen, sich zersetzten, so besafsen wir kein Mittel, um zu entscheiden, ob wir einen einfachen Körper oder ein Gemenge mehrerer unter Händen hatten, und hielten defshalb eine Analyse für überflüssig. Das Amyl-Phenyl gleicht übrigens in diesem Verhalten sehr dem Cumol, welches, wie Pelletier und Walter*) und neuerdings der Eine von uns**) zeigten, beim Behandeln mit Chlorgas ein ähnliches dickes, nicht krystallisirbares Liquidum liefert.

In sehr concentrirter oder rauchender Schwefelsäure löst sich das Amyl-Phenyl bei gelindem Erwärmen eben so leicht, wie die vorher beschriebenen Verbindungen. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt erhält man ein in langen, haarfeinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Barytsalz, welches in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich ist, aber auch von siedendem immerhin noch eine ziemlich bedeutende Menge zur vollständigen Lösung bedarf. Das Salz ist dadurch und durch seine aufserordentlich grofse Krystallisationsfähigkeit so characterisirt, dafs die geringste Quantität Amyl-Phenyl selbst in einem Gemenge mit anderen ähnlichen Kohlenwasserstoffen leicht daran erkannt werden kann.

---

*) Pogg. Annal. XLIV, 81.

**) Diese Annalen CXII, 311.

Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei und nach der Formel $C_{11}H_{15}BaSO_3$ zusammengesetzt.

I. 0,303 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,4973 Kohlensäure = 0,13562 C und 0,1430 Wasser = 0,0159 H.

II. 0,2975 Grm. gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,1178 schwefelsauren Baryt = 0,06926 Ba.

III. 0,5002 Grm. gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,37095 schwefelsauren Baryt = 0,05094 S.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	44,67	44,76
H_{15}	15	5,08	5,24
Ba	68,5	23,18	23,28
S	32	10,81	10,18
O_3	48	16,24	—
	295,5	100,00.	

Das Kalisalz wurde aus dem Barytsalz durch Ausfällen des Baryts mit der genau erforderlichen Menge von schwefelsaurem Kali dargestellt. Es ist eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, strahlig-krystallinische Masse.

I. 0,2519 Grm. des im Vacuum neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 140° 0,0143 = 5,68 pC. Wasser. Die Formel $C_{11}H_{15}KaSO_3 + H_2O$ verlangt 6,34 pC. Wasser.

II. 0,3464 Grm. des wasserfreien Salzes mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,3094 schwefelsauren Baryt = 0,04249 S.

III. 0,2376 Grm. gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,0778 schwefelsaures Kali = 0,0349 Ka.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	49,61	—
H_{15}	15	5,64	—
Ka	39,1	14,69	14,69
S	32	12,02	12,27
O_3	48	18,04	—
	266,1	100,00.	

Das Natronsalz ist sehr leicht löslich und schwer gut krystallisirt zu erhalten.

Die freie Säure, aus dem Barytsalze mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, erstarrt im Vacuum zu einer strahlig-krystallinischen, sehr hygroscopischen Masse, die an der Luft sehr rasch zerfliefst, mit mehr Wasser aber, wie es scheint, wieder eine krystallisirende Verbindung liefert. Als wir nämlich die an der Luft zerflossene Säure mit wenig Wasser versetzten, erstarrte sie sofort wieder. Sie ist aufserordentlich beständig, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich erst in höherer Temperatur. Ihre wässerige Lösung läfst sich ohne Zersetzung der Säure beliebig lange kochen und zum dicken Syrup verdampfen. Auf Zusatz von Chlorbaryum bilden sich selbst in der verdünnten und mit viel Salzsäure versetzten Lösung nach wenigen Augenblicken die schönen grofsen Nadeln des Barytsalzes. Chlorcalcium giebt nur in der concentrirten Lösung der Säure einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten sich in glänzenden Krystallschuppen wieder abscheidet. Salpetersaures Silber erzeugt auch in der ziemlich verdünnten Lösung einen weifsen Niederschlag, der in heifsem Wasser löslich ist und daraus in grofsen glänzenden Nadeln krystallisirt.

Von grofsem Interesse schien uns das Verhalten des Amyl-Phenyls gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure zu sein. Nach der Analogie mit den Homologen des Benzols konnten hier zwei Fälle eintreten : entweder würden, wie beim Toluol, alle Kohlenstoffatome zusammenbleiben und so eine Säure $\mathrm{C_{11}H_{14}O_2}$, vielleicht die Homocuminsäure gebildet, oder es würden sich wie beim Cymol und Cumol zwei Kohlenstoffatome in Form von Kohlensäure oder Oxalsäure abspalten und eine Säure $\mathrm{C_9H_{10}O_2}$ entstehen, welche gleiche Zusammensetzung hätte mit der von Erlenmeyer*) und von

---

*) Erlenmeyer's Zeitschrift 1863, 307.

Schmitt*) vor Kurzem aus der Zimmtsäure dargestellten Homotoluylsäure oder Cumoylsäure. Der Versuch hat keine von diesen beiden Vermuthungen bestätigt. Das Amyl-Phenyl wird nur äufserst langsam von der Chromsäure oxydirt und je nach der Concentration derselben scheinen sich verschiedene Säuren zu bilden. Bei Anwendung einer verdünnten Lösung war 14tägiges Kochen zur Oxydation weniger Gramme Kohlenwasserstoff erforderlich. Die entstandene Säure zeigte nach der Reinigung durch Sublimation und Krystallisation alle Eigenschaften der Benzoësäure, schmolz bei 121°, krystallisirte aus Wasser in breiten Blättchen, schmolz unter Wasser, verbreitete beim Sublimiren und beim Erhitzen der wässerigen Lösung den eigenthümlichen, zum Husten reizenden Geruch, und die Lösung ihres Ammoniaksalzes gab mit Eisenchlorid den characteristischen isabellfarbenen Niederschlag.

Als wir die Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch Anwendung einer concentrirten Lösung der Chromsäure beschleunigten, enthielten wir ein Gemenge verschiedener Säuren, welche wir bis jetzt nicht vollständig trennen konnten. Unsere Versuche in dieser Hinsicht haben uns indefs gezeigt, dafs in diesem Gemenge ebenfalls Benzoësäure und, wie es schien, in vorwiegender Menge enthalten ist.

Werfen wir zum Schlufs noch einen kurzen Rückblick auf die Ergebnisse dieser Untersuchung, so ist es in die Augen fallend, dafs alle von uns durch glatte Synthese dargestellten Kohlenwasserstoffe sich in jeder Hinsicht dem Benzol vollständig analog verhalten. Beim Methyl-Phenyl scheint uns die Identität mit dem Toluol des Steinkohlentheeröls unzweifelhaft zu sein. Es ist somit das Toluol ein Benzol, in

*) Diese Annalen CXXVII, 319.

welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Methyl vertreten ist, und seine Bildung bei der Destillation der Steinkohlen kann auf eine ähnliche Weise vor sich gehen, wie bei unseren Versuchen, denn wir wissen, dafs dabei neben den Kohlenwasserstoffen immer Methylverbindungen auftreten.

Das Toluol wird allgemein für das zweite Glied der Benzolreihe, also für wirklich homolog mit dem Benzol gehalten. Wenn diese Ansicht richtig ist, so ergiebt sich aus diesen synthetischen Versuchen die Möglichkeit, eine ganze homologe Reihe aus dem Anfangsgliede aufzubauen, und wir können allgemein sagen, dafs eine Substanz einer anderen homolog ist, wenn sie an der Stelle von Wasserstoff im Radical der letzteren das Radical Methyl enthält. Bevor wir aber eine solche Ansicht über die Constitution homologer Verbindungen als richtig ansehen können, mufs zunächst die Frage entschieden werden, ob das Toluol dem Benzol wirklich homolog ist, ob es zu diesem in gleichem Verhältnifs steht, wie z. B. die Aethylverbindungen zu den Methylverbindungen. Das bis jetzt bekannte Verhalten beider Kohlenwasserstoffe ist eher geeignet, diese Frage zu verneinen als zu bejahen. Während das Toluol sehr leicht in Verbindungen übergeführt werden kann, die der Benzoësäuregruppe angehören, ist es bis jetzt unmöglich, analoge Verbindungen aus dem Benzol zu erhalten; während das Toluol mit Chlor und mit Cyan die Derivate des Benzylalkohols bildet, entstehen aus dem Benzol bei gleicher Behandlung Derivate des Phenols; wenigstens giebt Church*) an, dafs das Monochlorbenzol mit alkoholischer Kalilösung Phenol bilde, und es ist bekannt, dafs Cannizzaro aus dem gechlorten Toluol nicht das dem Phenol homologe Cresol, sondern den Benzylalkohol erhielt. Das sind allerdings Verschiedenheiten, welche die Homologie

---

*) Diese Annalen CXXVIII, 127.

in der strengsten Bedeutung des Wortes ausschliefsen. Wir halten die Existenz eines zweiten Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung des Toluols, in welchem aber die Elemente auf analoge Weise wie im Benzol gruppirt sind, für möglich und glauben, dafs dieser das wirklich homologe Glied des Benzols ist. Zu dieser Vermuthung führen uns auch einige Beobachtungen, die wir bei der fractionirten Destillation eines aus einer Hamburger Fabrik stammenden leichten Steinkohlentheeröls machten. Church giebt bekanntlich den Siedepunkt des Toluols zu 103° an. Unsere Versuche gaben übereinstimmend mit denen von Wilbrand und Beilstein*) und Hugo Müller**), dafs der Siedepunkt bei 111 bis 112° liegt. Zwischen diesen beiden Graden erhielten wir eine sehr beträchtliche Quantität eines ganz constant siedenden Kohlenwasserstoffs, aber während bei lange fortgesetzter Fractionirung die verschiedenen zwischen 85 und 110° übergegangenen Theile an Quantität bedeutend abnahmen, blieb die ungefähr bei 103° aufgefangene Portion immer verhältnifsmäfsig sehr bedeutend und nahm eher zu, als ab. Wir haben indefs noch nicht entscheiden können, ob dieser bei 103° siedende Theil ein einfacher Kohlenwasserstoff, oder nur ein schwer trennbares Gemisch von Toluol und Benzol ist. Die Quantität dieses Theiles ist aber beträchtlich geringer, als die des bei 111° siedenden Toluols.

Wenn übrigens die vorhin über die Homologie ausgesprochene Ansicht richtig wäre, so müfste das Radical C_2H_5 ein methylirtes Methyl $CH_2(CH_3)$ sein und durch den Eintritt von Aethyl in eine Verbindung müfste dieselbe Verbindung entstehen, wie durch den zweimaligen Eintritt von Methyl. Es müfste dann vor Allem das sogenannte Methyl identisch

*) Diese Annalen CXXVIII, 259.

**) Erlenmeyer's Zeitschrift VII, 162.

mit dem Aethylwasserstoff sein, aber dagegen sprechen die Versuche von Frankland*).

Als die oben beschriebenen Versuche bereits zum gröfsten Theil beendigt waren, erschien eine Arbeit von Schorlemmer**) über die sogenannten Alkoholradicale. Schorlemmer hält das Aethyl-Amyl für identisch mit dem Oenanthylwasserstoff, das Amyl für identisch mit dem Diamylwasserstoff von Wurtz und dem Rutylwasserstoff im amerikanischen Petroleum; aber wir glauben, dafs die Versuche von Schorlemmer diese Annahme nicht hinlänglich beweisen, zumal da, wie Schorlemmer auch erwähnt, sich in Betreff der Siedepunkte Differenzen zeigen. Wir halten es für viel wahrscheinlicher, dafs mehrere Reihen isomerer, aber vielleicht in den meisten Reactionen sehr ähnlicher Kohlenwasserstoffe existiren. Für diese Annahme spricht besonders die Verschiedenheit, welche das von uns dargestellte Aethyl-Phenyl und das Xylol des Steinkohlentheeröls zeigen. Letzteres siedet nach Hugo Müller's Versuchen †) constant bei 140°; der Siedepunkt unseres Aethyl-Phenyl, welches so leicht in reinem Zustande zu erhalten ist, liegt aber entschieden 7° niedriger. Als sehr characteristisch für das Xylol giebt H. Müller ferner sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure an, mit der es die schon von Bussenius und Eisenstuck aus dem Sehnder Bergöl dargestellte schön krystallisirende Trinitroverbindung liefert. Unser Aethyl-Phenyl gab weder beim Kochen mit rauchender Salpetersäure noch in längerer Berührung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure

*) Diese Annalen LXXIV, 41.

**) Daselbst CXXIX, 243.

†) Erlenmeyer's Zeitschrift VII, 161.

eine krystallisirende Verbindung. Es ist demnach jedenfalls verschieden von Müller's Xylol.

Auch bei den übrigen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe finden wir Isomerieen dieser Art. So ist z. B. das von Hoffmann und Maule *) untersuchte Mesitylen ohne Frage verschieden von dem gleich zusammengesetzten Cumol, welches bei der Destillation der Cuminsäure mit Kalk entsteht und wahrscheinlich auch im Steinkohlentheeröl enthalten ist. Einen dritten isomeren, schon bei 142° siedenden Kohlenwasserstoff glaubt Church **) bei der Destillation des nelkensauren Baryts erhalten zu haben. Welcher von diesen Kohlenwasserstoffen dem Benzol wirklich homolog ist, läfst sich bis jetzt schwer entscheiden. Möglicherweise sind alle durch Vereinigung von Radicalen der Aethylreihe mit denen der Benzolreihe darstellbar und die Ursache ihrer Verschiedenheit liegt vielleicht in der Verschiedenheit der sie componirenden Bestandtheile. Es ist z. B. nicht nur möglich, sondern, wie uns besonders aus der von Frankland nachgewiesenen Verschiedenheit des Methyls und des Aethylwasserstoffs hervorzugehen scheint, sehr wahrscheinlich, dafs das Aethyl-Phenyl $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ verschieden von dem gleich zusammengesetzten Methyl-Benzyl $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\CH_3\end{matrix}\right\}$ ist. Vielleicht ist das letztere identisch mit dem Xylol des Steinkohlentheeröls.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, das Methyl-Benzyl aus Chlortoluol und Jodmethyl darzustellen, um dasselbe mit dem Aethyl-Phenyl vergleichen zu können.

Wenn diese beiden Kohlenwasserstoffe wirklich verschieden von einander sein werden, so läfst sich im Voraus sagen, dafs es drei verschiedene Kohlenwasserstoffe von der

---

*) Diese Annalen LXXI, 121.

**) Journal für pract. Chemie LXV, 384.

Formel C_9H_{12} geben mufs, das Methyl-Xylyl $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\CH_3\end{matrix}\right\}$, das Methyl-Benzyl $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ und das Propyl-Phenyl $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}$, und da diese drei Verbindungen mit Leichtigkeit darstellbar sind, wird man auf diese Weise wahrscheinlich wichtige Aufschlüsse über die Ursache der Verschiedenheit des Mesitylens und des Cumols erhalten können.

Wir hoffen in kurzer Zeit die Ergebnisse unserer bereits begonnenen weiteren Untersuchungen in dieser Richtung mittheilen zu können.

Laboratorium in Göttingen im April 1864.

Ueber die Umwandlungsproducte der Glycerinsäure;

von Dr. *Wilh. Moldenhauer.*

Die Glycerinsäure steht ihrer empirischen Formel nach in einfacher Beziehung zur Milchsäure und Propionsäure :

$C_3H_6O_2$ = Propionsäure.
$C_3H_6O_3$ = Milchsäure.
$C_3H_6O_4$ = Glycerinsäure.

Man hätte danach erwarten sollen, dafs die Glycerinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure sich in Milchsäure und Propionsäure würde umwandeln lassen.

Dieser Gedankengang hat Beilstein *) vor einiger Zeit veranlafst, die Glycerinsäure bei Anwesenheit von Wasser

*) Diese Annalen CXX, 226 und CXXII, 366.

mit Zweifach-Jodphosphor zu behandeln, der offenbar als eine Quelle von Jodwasserstoff angesehen werden kann. Die Reaction verlief indessen anders als er erwartet hatte, und statt der Milchsäure oder Propionsäure wurde eine krystallisirbare Säure von der Zusammensetzung der Jodpropionsäure erhalten.

Diese Jodpropionsäure hätte, nach verschiedenen damals schon bekannten Analogieen, bei Einwirkung von Silberoxyd oder überhaupt bei Einwirkung von Basen ihr Jod gegen den Wasserrest $H\Theta$ austauschen müssen, um so Milchsäure zu erzeugen. Beilstein fand in der That, dafs die Jodpropionsäure leicht ihr Jod eliminirt, aber statt der Milchsäure, deren Bildung hier hätte erwartet werden sollen, erhielt er eine Säure von verhältnifsmäfsig complicirter Zusammensetzung, die er als Hydracrylsäure bezeichnete. Nach diesen von Beilstein festgestellten Thatsachen könnte es scheinen, als sei die durch die obigen Formeln ausgedrückte Beziehung der Glycerinsäure zur Milchsäure und Propionsäure rein äufserlich und in der chemischen Natur derselben nicht begründet. Es ist indessen andererseits denkbar, dafs das anomale Verhalten der Glycerinsäure und der aus ihr erzeugten Jodpropionsäure nur durch die zufälligen Bedingungen des Versuches veranlafst war.

Es schien demnach wünschenswerth, dieselben Reactionen in veränderten Bedingungen zu wiederholen und sie durch weitere Versuche zu ergänzen, in der Hoffnung, so jene durch die empirischen Formeln ausgedrückten Beziehungen thatsächlich begründet zu finden.

Darstellung der Glycerinsäure. — Die Glycerinsäure habe ich theils nach der von Debus angegebenen Methode, gröfstentheils aber nach der von Beilstein empfohlenen Modification derselben dargestellt, welche letztere bei ihrer grofsen Einfachheit sehr gute Ausbeute liefert. Ich habe es

indessen für zweckmäfsig gefunden, das rohe glycerinsaure Blei zur Reinigung einem wiederholten Umkrystallisiren zu unterwerfen, da Glycerinsäure, die nach Beilstein's Vorschrift durch nur zweimaliges Umkrystallisiren des Bleisalzes erhalten war, mit Jodphosphor keine Spur Jodpropionsäure sondern grofse Mengen von Jodallyl gab. Es zeigte diefs offenbar, dafs das Bleisalz noch Glycerin enthielt. Ob dasselbe als freies Glycerin zwischen den einzelnen Krystallmoleculen enthalten war, oder ob es als Krystallglycerin die Rolle des Krystallwassers im Bleisalze spielte, lasse ich dahingestellt.

Einwirkung von Zweifach-Jodphosphor auf Glycerinsäure. Darstellung von Jodpropionsäure. — Die zu den später zu beschreibenden Versuchen dienende Jodpropionsäure habe ich genau nach der von Beilstein angegebenen Methode dargestellt, und ich kann alle von ihm mitgetheilten Beobachtungen vollständig bestätigen. Um den schädlichen, bei der Einwirkung sich massenhaft entwickelnden Dämpfen nicht ausgesetzt zu sein, habe ich nur die Zersetzung, anstatt in einem Kölbchen, in einer tubulirten Retorte vorgenommen.

Was die Ausbeute an Jodpropionsäure anbelangt, so ist dieselbe je nach den Operationsbedingungen verschieden. Die gröfste Ausbeute wird erzielt, wenn man den Jodphosphor nach und nach in ganz kleinen Portionen einträgt, während das Gemenge bis zur beginnenden Reaction durch eine untergesetzte Lampe erhitzt wird. Wird der Jodphosphor in gröfseren Mengen und zu geschwinde zu der Säure gesetzt, so steigert sich die Hitze der Reaction dermafsen, dafs die Masse zu destilliren anfängt, während sie grofse Mengen weifser Dämpfe ausstöfst, die an den kälteren Theilen des Apparates in Form prächtiger weifser Würfel sublimiren. Es sind diese Krystalle jodwasserstoffsaures Phosphin.

Auf die Theorie der Bildung der Jodpropionsäure werde ich weiter unten zurückkommen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerinsäure. Nach verschiedenen Analogieen hätte man bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerinsäure Reduction und Bildung von Milchsäure oder Propionsäure erwarten dürfen. Beide Reactionen können durch die empirischen Bildungsgleichungen ausgedrückt werden :

$$C_3H_6O_4 + 2\,JH = C_3H_6O_3 + H_2O + J_2$$
$$C_3H_6O_4 + 4\,JH = C_3H_6O_2 + 2\,H_2O + 2\,J_2.$$

Man sieht ferner leicht, dafs eine ganz entsprechende Bildungsgleichung :

$$C_3H_6O_4 + 3\,JH = C_3H_5JO_2 + 2\,H_2O + J_2$$

die, in Bezug auf die Mengenverhältnisse der in Wirkung tretenden Substanzen, sich zwischen die beiden eben mitgetheilten Entstehungsgleichungen einschiebt, von der Erzeugung der Jodpropionsäure Rechenschaft giebt.

Als ich Glycerinsäure mit destillirter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzte, zeigte sich bei niederen Temperaturen keine Einwirkung. Bei längerem Erhitzen auf 200° wurde reichlich Jod in Freiheit gesetzt. Ein aus dem Röhreninhalt dargestelltes Silbersalz gab bei mehreren Versuchen Zahlen, die zwischen den für milchsaures und propionsaures Silber berechneten in der Mitte liegen.

Wendet man statt der destillirten Jodwasserstoffsäure eine in der Kälte gesättigte Lösung an und bedient man sich gleichzeitig einer möglichst concentrirten Glycerinsäure, so findet schon bei viel niederer Temperatur eine Einwirkung statt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° hat sich viel Jod abgeschieden und das Product enthält Jodpropionsäure, die mit Leichtigkeit rein und krystallisirt erhalten werden kann.

Nachdem so die Bildung der Jodpropionsäure festgestellt war, schien es mir unnöthig, die Einwirkung der Jodwasser-

stoffsäure bei höheren Temperaturen noch weiter zu verfolgen. Dafs bei dem oben erwähnten Versuche ein Gemenge von milchsaurem und propionsaurem Silber erhalten worden war, ist jetzt leicht verständlich, da Kekulé *) in neuester Zeit nachgewiesen hat, dafs Jodpropionsäure, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure auf 180° erhitzt, durch Rückwärtssubstitution in Propionsäure übergeht, während ich, wie unten gezeigt wird, gefunden habe, dafs Jodpropionsäure mit Silberoxyd gekocht sich in Milchsäure umwandelt.

Die Bildung von Jodpropionsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerinsäure erklärt ferner die Reaction, welche Zweifach-Jodphosphor auf Glycerinsäure hervorbringt.

Die erste Spur von Jodphosphor setzt sich mit Wasser derart um, dafs Jodwasserstoffsäure entsteht, und diese wirkt, wie oben gezeigt wurde, auf Glycerinsäure so ein, dafs Jod, Wasser und Jodpropionsäure entsteht :

$$C_3H_6O_4 + 3\,JH = C_3H_5JO_2 + 2\,H_2O + J_2.$$

Das freiwerdende Jod wird jedoch im Augenblick seiner Entstehung vom überschüssigen Zweifach-Jodphosphor aufgenommen und bildet mit diesem Dreifach-Jodphosphor, der sich nun mit Wasser in der Art umsetzt, dafs phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure entstehen.

Das jodwasserstoffsaure Phosphin verdankt seine Entstehung dem Zersetzen der phosphorigen Säure bei zu grofser Hitze in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff.

Es verdient endlich Erwähnung, dafs die oben mitgetheilte Gleichung :

$$C_3H_6O_4 + 3\,JH = C_3H_5JO_2 + 2\,H_2O + J_2$$

offenbar nur das Endproduct der Reactionen darstellt, durch welche die Jodpropionsäure entsteht. Es ist klar, dafs die

---

*) Diese Annalen CXXXI, 223.

Entstehung dieses Endproductes durch Zwischenglieder vermittelt wird und dafs die Jodpropionsäure das Product mehrerer aufeinander folgender Reactionen ist. In welcher Weise aber diese Reactionen aufeinander folgen, kann aus den bis jetzt bekannten Thatsachen nicht hergeleitet werden.

Umwandlung der Jodpropionsäure in Propionsäure. — Läfst man bei Gegenwart von Wasser Natriumamalgam auf Jodpropionsäure einwirken, so entsteht mit grofser Leichtigkeit Jodnatrium und propionsaures Natron, welche letzteren, nach dem Sättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Kohlensäure und Eindampfen zur Trockne, mit absolutem Alkohol getrennt werden. Durch Ueberführung des Natronsalzes in das Silbersalz wurde das propionsaure Silber in perlmutterglänzenden flockigen Schuppen erhalten, die bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen folgende Zahlen gaben :

0,5150 Grm. gaben 0,3757 Kohlensäure und 0,1371 Wasser.

0,3589 Grm. gaben 0,2775 Chlorsilber und 0,0053 Silber.

	berechnet		gefunden	
C_3	36	19,89	19,89	—
H_5	5	2,76	2,96	—
Ag	108	59,67	—	59,61
O_2	22	17,68	—	—
	181	100,00.		

Umwandlung der Jodpropionsäure in Milchsäure. — Ich habe oben daran erinnert, dafs Beilstein bei Einwirkung von Basen auf Jodpropionsäure nicht, wie man diefs der Analogie nach hätte erwarten sollen, Milchsäure, sondern Hydracrylsäure erhalten hat. Er hatte zunächst beobachtet, dafs eine wässerige, mit einem Alkali neutralisirte Lösung von Jodpropionsäure beim Erwärmen wieder saure Reaction annimmt. Er fand dann, dafs die meisten Salze der so gebildeten Säure weit löslicher sind als die entsprechenden Salze der Milchsäure. Er verfolgte die Zersetzung der Jod-

propionsäure durch Alkalien nicht weiter, bereitete durch Digestion der Jodpropionsäure mit Silberoxyd die Hydracrylsäure und stellte die Zusammensetzung dieser Säure durch die Analyse des Silbersalzes und des Bleisalzes fest.

Es schien mir wahrscheinlich, dafs die Hydracrylsäure ein Zwischenproduct zwischen Jodpropionsäure und Milchsäure sei, und ich glaubte erwarten zu dürfen, dafs die Jodpropionsäure bei energischerer Behandlung mit Basen direct dieses Endproduct, die Milchsäure nämlich, liefern werde.

Ich habe defshalb die Jodpropionsäure mit Wasser und überschüssigem Silberoxyd etwa eine Viertelstunde gekocht und die abfiltrirte Flüssigkeit durch Kochen eingeengt. Während des Kochens schied sich metallisches Silber aus. Die nochmals filtrirte Lösung setzte beim Erkalten weifse, aus kleinen Schuppen bestehende Flocken ab. Durch Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Flüssigkeit schied sich eine reichliche Menge desselben Salzes aus. Das so dargestellte Salz wurde im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt :

0,2519 Grm. gaben 0,1687 Kohlensäure und 0,0579 Wasser.

0,2250 Grm. gaben 0,1604 Chlorsilber und 0,0025 Silber.

Die aus diesen Versuchsresultaten berechneten Procentzahlen führen zu der Formel des milchsauren Silbers, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden	
C_3	36	18,27	18,26	—
H_5	5	2,54	2,55	—
Ag	108	54,82	—	54,76
O_3	48	24,37	—	—
	197	100,00.		

Es ist danach erwiesen, dafs die Jodpropionsäure beim Kochen mit Basen direct Milchsäure zu erzeugen im Stande ist, aber es ist einleuchtend, dafs die so dargestellte Milch-

säure durch weitere Spaltung der vorher gebildeten Hydracrylsäure entsteht. Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche bestätigen diese Ansicht.

Umwandlung der Hydracrylsäure in Milchsäure. — Die Hydracrylsäure kann, wie eben erwähnt, als ein zwischen der Jodpropionsäure und der Milchsäure liegendes Zwischenproduct angesehen werden. Sie hat die Zusammensetzung von 4 Mol. Milchsäure minus 1 Mol. Wasser und es war schon danach wahrscheinlich, dafs sie durch Aufnahme von Wasser sich in Milchsäure werde spalten lassen :

$$\underset{\text{Hydracrylsäure}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Milchsäure.}}{4\,C_3H_6O_3}$$

Dafs eine solche Umwandlung beim Kochen mit Silberoxyd stattfindet, ergiebt sich aus dem soeben mitgetheilten Versuche.

Dieselbe Spaltung erfolgt leicht bei Einwirkung von Alkalien. Wird Hydracrylsäure mit überschüssiger Natronlauge längere Zeit gekocht, die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt und die zur Trockne eingedampfte Lösung mit Alkohol behandelt, so bleibt der gröfste Theil kohlensauren Natrons ungelöst, während ein organisches Natronsalz in Lösung geht. Die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet, in Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silber und dann mit Alkohol versetzt, zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt. Beim Erkalten schieden sich kleine Krystallschuppen eines Silbersalzes aus. Es wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt :

0,3339 Grm. gaben 0,2197 Kohlensäure und 0,0822 Wasser.

0,3021 Grm. gaben 0,2132 Chlorsilber und 0,0043 Silber.

Nach diesen Bestimmungen hat das Salz die Zusammensetzung des milchsauren Silbers :

	berechnet		gefunden	
C_3	36	18,27	17,95	—
H_5	5	2,54	2,74	—
Ag	108	54,82	—	54,53
O_3	48	24,37		
	197	100,00.		

Auch durch Natriumamalgam resp. durch das aus Natriumamalgam entstehende Aetznatron wird die Hydracrylsäure in Milchsäure umgewandelt. Die Reaction scheint sogar leichter stattzufinden als bei Anwendung von Natronlauge, insofern sie schon in der Kälte erfolgt, während bei Anwendung von Natronlauge längeres Kochen nöthig zu sein scheint.

Ich wurde zu Anstellung dieses Versuches durch folgende Betrachtung veranlafst. Die hydracrylsauren Salze und die Hydracrylsäure selbst liefern nach Beilstein und nach meinen Versuchen beim Erhitzen leicht Acrylsäure. Es könnte demnach scheinen als stünde die Hydracrylsäure zur Acrylsäure in naher verwandtschaftlicher Beziehung. Da nun die Acrylsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam durch directe Vereinigung mit Wasserstoff in Propionsäure übergeht, so hätte möglicherweise auch die Hydracrylsäure mit nascirendem Wasserstoff sich direct verbinden können. Der Versuch hat gezeigt, dafs eine derartige Reaction nicht stattfindet.

Ein aus der Einwirkung von Natriumamalgam auf Hydracrylsäure bei solcher Behandlung dargestelltes Silbersalz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,5798 Grm. gaben 0,3810 Kohlensäure und 0,1473 Wasser.

0,4450 Grm. gaben 0,3190 Chlorsilber und 0,0038 Silber.

Nach diesen Bestimmungen hat das Salz die Zusammensetzung des milchsauren Silbers :

	berechnet		gefunden	
C_3	36	18,27	17,92	—
H_5	5	2,54	2,83	—
Ag	108	54,82	—	54,80
O_3	48	24,37		
	197	100,00.		

Die Ueberführung der Hydracrylsäure in Milchsäure gelingt nicht nur bei Behandlung mit Basen, sondern auch bei Einwirkung kohlensaurer Salze. Die durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerinsäure erhaltene Jodpropionsäure wurde durch Digestion mit Silberoxyd und nachheriges Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Hydracrylsäure übergeführt. Die so dargestellte Lösung von Hydracrylsäure wurde mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd stark eingekocht und mehrere Stunden im Sieden erhalten. Die vom überschüssigen kohlensauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthielt ein in Wasser ungemein lösliches Bleisalz, welches durch Eindunsten nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der möglichst concentrirten wässerigen Lösung schied sich ein weifser flockiger Niederschlag aus, der bald zu einer harzartigen, halb flüssigen Masse zusammenballte, die sich selbst bei längerem Stehen nicht veränderte. Durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol erhielt ich einmal einen harzartigen Niederschlag, der sich allmälig in eine weifse, körnig-krystallinische Masse umwandelte. Diese wurde bei 90° getrocknet und analysirt.

0,2697 Grm. gaben 0,1235 Kohlensäure und 0,0378 Wasser.

0,3992 Grm. gaben 0,3495 schwefelsaures Blei.

Aus diesen Versuchsresultaten berechnen sich Zahlen, welche sehr nahe mit den aus der Formel : $C_3H_4Pb_2O_3$ abgeleiteten übereinstimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden	
C_3	36	12,20	12,46	—
H_4	4	1,35	1,56	—
Pb_2	207,14	70,18	—	70,40
O_3	48	16,27		
	295,14	100,00.		

Das beschriebene Bleisalz hat demnach die Zusammensetzung eines milchsauren Salzes mit 2 Aeq. Basis.

Auch die gewöhnliche Hydracrylsäure, die man aus der durch Zweifach-Jodphosphor erhaltenen Jodpropionsäure gewinnt, erzeugt beim Kochen mit frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd ein Bleisalz, welches dieselben Eigenschaften besitzt wie dasjenige, dessen Analyse eben mitgetheilt wurde.

Es ist nun zwar für die Milchsäure ein Salz mit 2 Aeq. Blei nicht bekannt, aber die Existenz eines solchen Salzes kann vom theoretischen Standpunkte aus kaum bezweifelt werden und sie wird überdiefs durch zahlreiche Analogieen noch wahrscheinlich gemacht. Bei einem vorläufigen Versuch, den ich mit gewöhnlicher Milchsäure angestellt habe, erhielt ich in der That ein Bleisalz, welches in seinen Eigenschaften vollständig mit dem aus Hydracrylsäure erhaltenen Bleisalze, dessen Analyse ich oben angeführt habe, übereinstimmt. Ich habe diesen Gegenstand für den Augenblick nicht weiter verfolgt.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen, dafs die Hydracrylsäure sowohl bei Einwirkung von Basen als auch beim Behandeln mit kohlensauren Salzen Milchsäure, oder wenigstens eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure, zu erzeugen im Stande ist. Schon Beilstein scheint ein so erzeugtes milchsaures Salz unter Händen gehabt zu haben. Er hatte Hydracrylsäure, deren Zusammensetzung ihm damals noch unbekannt war, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und durch Verdampfen der Lösung eine krystallinische Masse

erhalten, in welcher 20,4 pC. Na gefunden wurden, während das milchsaure Natron 20,5 pC. Na enthält.

Aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich :

1) Dafs die aus Glycerinsäure dargestellte Jodpropionsäure als ein Substitutionsproduct der Propionsäure angesehen werden mufs, insofern sie durch Rückwärtssubstitution in Propionsäure übergeführt werden kann.

2) Dafs die aus Glycerinsäure dargestellte Jodpropionsäure wie andere ähnliche Substitutionsproducte ihr Jod gegen den Wasserrest HΘ auszutauschen im Stande ist, um so eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure zu erzeugen.

3) Dafs die Hydracrylsäure gewissermafsen als verdichtete Milchsäure angesehen werden kann und dafs sie genau wie andere ähnlich constituirte Säuren die Fähigkeit besitzt, sich unter Wasseraufnahme in die einfachere Säure, Milchsäure, zu spalten. Die Hydracrylsäure kann demnach als Zwischenglied zwischen der Jodpropionsäure und der schliefslich aus ihr entstehenden Milchsäure angesehen werden.

Die von Beilstein beobachteten und durch meine Versuche ergänzten Thatsachen lassen es übrigens wahrscheinlich erscheinen, dafs die aus Glycerinsäure dargestellte Jodpropionsäure nicht ein normales Substitutionsproduct der Propionsäure ist. Als solches hätte sie direct Milchsäure erzeugen müssen; die Bildung der Hydracrylsäure entbehrt bis jetzt aller Analogie. Für die Ansicht, dafs die aus Glycerinsäure dargestellte Jodpropionsäure kein normales Substitutionsproduct ist, spricht aufserdem noch die von Kekulé *) gemachte Beobachtung, dafs Jodpropionsäure von Jodwasser-

*) Diese Annalen CXXXI, 223.

stoffsäure weit weniger leicht angegriffen wird, als die mit ihr homologe, nach Perkin und Duppa's Methode aus Essigsäure dargestellte Jodessigsäure.

Die Hydracrylsäure kann, wie oben erwähnt, als condensirte Milchsäure angesehen werden :

$$\underset{\text{Hydracrylsäure}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 4\,\underset{\text{Milchsäure.}}{C_3H_6O_3}$$

Sie kann nichtsdestoweniger nicht als wahre Tetralactylsäure betrachtet werden und man kann sie nicht mit den aus der Milchsäure dargestellten Polylactylsäuren in eine Reihe setzen. Der wahren Tetralactylsäure kommt die Formel $C_{12}H_{18}O_9$ zu :

$$\underset{\text{Milchsäure}}{\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2} \quad \underset{\text{Dilactylsäure}}{\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ C_3H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3} \quad \underset{\text{Trilactylsäure}}{\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ C_3H_4O \\ C_3H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4} \quad \underset{\text{Tetralactylsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ C_3H_4O \\ C_3H_4O \\ C_3H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_5}$$

Eine wahre Polylactylsäure von der Zusammensetzung der Hydracrylsäure ist nach der Grundidee der Theorie der mehratomigen Radicale nicht denkbar.

Die Hydracrylsäure zeigt aufserdem insofern ein eigenthümliches Verhalten, als sie bei Einwirkung von Hitze leicht Acrylsäure erzeugt. Ich habe in der That beobachtet, dafs nicht nur die hydracrylsauren Salze, wie diefs Beilstein schon gefunden hat, sondern auch die Hydracrylsäure selbst bei trockener Destillation reichliche Mengen von Acrylsäure erzeugt. Lactid habe ich unter den Zersetzungsproducten der Hydracrylsäure nicht mit Sicherheit nachweisen können. Aus Milchsäure andererseits entsteht leicht das mit der Acrylsäure isomere Lactid, und man hat das Auftreten von Acrylsäure bei der trockenen Destillation von Milchsäure oder milchsauren Salzen bis jetzt nicht beobachtet. Specielle Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, gaben ein negatives Resultat; aus Milchsäure und aus milchsaurem Blei erhielt ich keine Acrylsäure.

Zersetzung der Glycerinsäure durch Hitze.

Ich habe es für geeignet gehalten, bei dieser Gelegenheit die Einwirkung von Hitze auf Glycerinsäure zu untersuchen.

Man weifs, dafs viele organische Säuren, namentlich diejenigen die verhältnifsmäfsig viel Sauerstoff enthalten, bei Einwirkung von Hitze entweder Kohlensäure oder Wasser verlieren. Die durch Austritt von Wasser entstehenden Substanzen zeigen bisweilen das Verhalten von Anhydriden, d. h. sie sind fähig durch Aufnahme von Wasser die betreffenden Säuren zu regeneriren; in anderen Fällen dagegen findet diese Rückbildung der Säuren nicht statt, die durch Wasseraustritt erhaltenen Substanzen verhalten sich vielmehr wie eine völlig neue Säure.

Für die Glycerinsäure schien es verschiedenen Analogieen nach unwahrscheinlich, dafs sie durch Austritt von Kohlensäure eine wahre Pyrosäure erzeugen werde; eine solche hätte die Zusammensetzung des Glycols haben müssen. Ich glaubte vielmehr die Bildung einer Säure erwarten zu dürfen, die sich von der Glycerinsäure nur durch den Mindergehalt von Wasser unterschiede, und ich erwartete ferner nicht die Bildung eines Glycerinsäure-Anhydrids, sondern die einer Säure, welche zur Glycerinsäure in derselben Beziehung stände, wie Fumarsäure und ihr Isomeres, die Maleïnsäure, zu Aepfelsäure :

$$\underset{\text{Glycerinsäure}}{\Theta_3H_6\Theta_4} - H_2\Theta = \Theta_3H_4\Theta_3$$

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_5} - H_2\Theta = \underset{\text{Fumarsäure, Maleïnsäure}}{\Theta_4H_4\Theta_4}$$

Eine Säure von der Zusammensetzung $\Theta_3H_4\Theta_3$ ist aber die Brenztraubensäure. Ich glaubte um so mehr die Bildung von Brenztraubensäure beim Erhitzen der Glycerinsäure er-

warten zu dürfen, als Wislicenus in neuester Zeit für die Brenztraubensäure einige Eigenschaften beobachtet hat, welche der durch Wasserverlust aus Glycerinsäure entstehenden Säure zukommen müfsten.

Betrachtet man die folgenden Formeln :

$C_3H_6O_3$ Milchsäure $C_3H_6O_4$ Glycerinsäure	$C_3H_4O_3$ Brenztrauben-säure.	$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure $C_4H_6O_5$ Aepfelsäure	$C_4H_4O_4$ Fumarsäure, Maleïnsäure

so sieht man leicht, dafs die Brenztraubensäure für die Glycerinsäure und die Milchsäure der empirischen Formel nach dasselbe ist, was die Fumarsäure und die Maleïnsäure für die Aepfelsäure und die Bernsteinsäure sind.

Man weifs durch die Versuche von Kekulé *), dafs die Fumarsäure und die Maleïnsäure sich direct mit Wasserstoff vereinigen, um so Bernsteinsäure zu erzeugen, sowie dafs sie sich mit Brom addiren, um so Substitutionsproducte der Bernsteinsäure zu bilden. Für die Brenztraubensäure hat Wislicenus **) in neuerer Zeit ein ähnliches Verhalten beobachtet. Er fand, dafs die Brenztraubensäure durch nascirenden Wasserstoff in Milchsäure übergeführt wird und dafs sie direct zwei Atome Brom aufzunehmen vermag.

Der Versuch hat meine Voraussicht, dafs durch trockene Destillation von Glycerinsäure Brenztraubensäure entstehen müfste, bestätigt; nur bildet sich, wie man diefs von vornherein erwarten mufste, neben der Brenztraubensäure durch eine weitere Zersetzung dieser eine beträchtliche Menge Brenzweinsäure. Man weifs in der That schon lange, dafs die Brenztraubensäure, wenigstens ihre nicht flüchtige Modification, beim Destilliren unter Austritt von Kohlensäure Brenzweinsäure erzeugt :

*) Diese Annalen, Supplementbd. I, 129.

**) Diese Annalen CXXVI, 225.

$$2\,C_3H_4O_3 = CO_2 + C_5H_8O_4$$

Brenztraubensäure Brenzweinsäure.

Glycerinsäure vom specifischen Gewicht 1,36 wurde bei gemäfsigtem Feuer auf dem Sandbade erhitzt. Es ging längere Zeit ohne Gasentwickelung eine stark saure Flüssigkeit über; später trat eine starke Kohlensäureentwickelung ein. Das Destillat wurde immer dickflüssiger, krystallisirte zum Theil bereits im Kühlrohr aus, und bestand schliefslich aus einem braunen, zu Boden sinkenden Oel. Die zuerst destillirende Flüssigkeit enthält wesentlich Brenztraubensäure; die Krystalle sind Brenzweinsäure, das zuletzt destillirende Oel Brenzweinsäure-Anhydrid.

Die am Anfang der Destillation und vor der Kohlensäureentwickelung überdestillirende Flüssigkeit wurde zur Reinigung einer mehrmaligen Rectification unterworfen. Der zwischen 165 und 170^0 siedende Theil wurde gesondert aufgefangen und mit reinem essigsaurem Blei versetzt. Nach Verlauf mehrerer Stunden hatte sich ein krystallisirter weifser Niederschlag abgeschieden, welcher völlig das Ansehen des brenztraubensauren Blei's besafs und bei 120^0 sich orangegelb färbte, wie diefs vom brenztraubensauren Blei angegeben wird.

Genaue Analysen dieses Salzes zu erzielen, war mir unmöglich; es verliert sein Krystallwasser nur langsam und scheint bei den Temperaturen, bei welchen es wasserfrei wird, schon theilweise Zersetzung zu erleiden.

Die folgenden analytischen Resultate, obgleich nicht vollständig mit der Berechnung übeinstimmend, zeigen doch hinlänglich, dafs das untersuchte Salz brenztraubensaures Blei war. Bei der Analyse des bei 120 bis 125^0 getrockneten Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

0,3092 Grm. gaben 0,2071 Kohlensäure und 0,0519 Wasser.
0,4838 „ „ 0,3810 schwefelsaures Blei.
0,2691 „ „ 0,2106 „ „

Daraus berechnen sich :

	berechnet		gefunden		
C_3	36	18,89	18,27	—	—
H_3	3	1,57	1,87	—	—
Pb	103,57	54,35	—	53,81	53,48
O_3	48	25,19	—	—	—
	190,57	100,00.			

Bei mehreren Bestimmungen, bei welchen das zur Analyse verwendete Salz weniger lange und nur bei 110 bis 120° getrocknet war, wurde ein geringerer Bleigehalt gefunden. Ich erhielt z. B. 49,90 pC. Pb und 49,05 pC. Pb. Es entspricht diefs annähernd der Formel : $C_3H_3PbO_3 + H_2O$, die 49,66 pC. Pb verlangt.

I. 0,2636 Grm. gaben 0,1925 schwefelsaures Blei.
II. 0,3501 „ „ 0,2513 „ „

Hieraus berechnet sich :

für I. 49,90 pC. Pb; für II. 49,05 pC. Pb.

Ich habe weiter beobachtet, dafs das Salz bei lang anhaltendem Trocknen und namentlich bei höherer Temperatur fortwährend an Gewicht verliert und dafs sein Bleigehalt stets zunimmt. Ich fand bis zu 58 pC. Blei. Ob dabei nur Wasser austritt oder ob das Salz weitere Zersetzung erleidet, lasse ich dahingestellt.

Es schien mir nicht nöthig die Darstellung einer gröfseren Menge von Brenztraubensäure zu versuchen, um so weniger, da die Bildung dieser Säure durch das Auftreten ihres Zersetzungsproductes, der Brenzweinsäure, als völlig erwiesen betrachtet werden kann.

Ich habe oben schon erwähnt, dafs bei trockener Destillation der Glycerinsäure viel Kohlensäure gebildet wird, und dafs gleichzeitig krystallisirende Brenzweinsäure und ölförmiges Brenzweinsäure-Anhydrid überdestilliren, welches letztere nach einiger Zeit mit dem gleichzeitig übergehenden Wasser

ebenfalls Brenzweinsäure erzeugt. Bei den Rectificationsversuchen der Brenztraubensäure wurden weitere Mengen von Brenzweinsäure erhalten. Die so dargestellte Brenzweinsäure wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie hatte das Ansehen der gewöhnlichen Brenzweinsäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 112°.

Der aus Glycerinsäure dargestellten Brenzweinsäure scheint übrigens hartnäckig ein anderes Zersetzungsproduct anzuhaften, welches nur durch wiederholtes Umkrystallisiren annähernd entfernt werden kann. Bei der Analyse der durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten, von verschiedenen Darstellungen stammenden Brenzweinsäure, die theils über Schwefelsäure, theils bei 100° getrocknet war, erhielt ich folgende Zahlen :

I.	0,3005 Grm.	gaben	0,4981	Kohlensäure	und	0,1689	Wasser.
II.	0,3154 „	„	0,5220	„	„	0,1766	„
III.	0,4913 „	„	0,8118	„	„	0,2704	„

woraus sich folgende Zahlen berechnen :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	60	45,45	45,21	45,14	45,06
H_8	8	6,06	6,25	6,22	6,12
O_4	64	48,49	—	—	—
	132	100,00.			

Verschiedene Analysen von weniger umkrystallisirter Säure gaben die folgenden Zahlen :

I.	0,3057 Grm.	gaben	0,5021	Kohlensäure	und	0,1675	Wasser.
II.	0,2773 „	„	0,4550	„	„	0,1519	„
III.	0,3125 „	„	0,5124	„	„	0,1754	„
IV.	0,4449 „	„	0,7275	„	„	0,2432	„
V.	0,6080 „	„	0,9937	„	„	0,3358	„

woraus sich folgende Zahlen berechnen :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_5	60	45,45	44,79	44,75	44,72	44,60	44,57
H_8	8	6,06	6,09	6,09	6,24	6,07	6,14
O_4	64	48,49	—	—	—	—	—
	132	100,00.					

Bei der geringen Uebereinstimmung der eben mitgetheilten analytischen Zahlen mit den aus der Formel der Brenzweinsäure berechneten Werthen, habe ich es für nöthig erachtet, die Natur der Säure durch die Analyse einiger Salze festzustellen.

Brenzweinsaurer Kalk. — Wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von Brenzweinsäure mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt, so bildet sich allmälig ein weifser krystallinischer Niederschlag. Er wurde bei 160° getrocknet und analysirt :

0,1361 Grm. gaben 0,1762 Kohlensäure und 0,0452 Wasser.
0,2085 Grm. gaben 0,1662 schwefelsauren Kalk.

Daraus berechnet sich :

	berechnet		gefunden	
C_5	60	35,29	35,31	—
H_6	6	3,53	3,69	—
Ca_2	40	23,53	—	23,44
O_4	64	37,65	—	—
	170	100,00.		

Brenzweinsaures Silber. — Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Brenzweinsäure erzeugt mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag. Er wurde bei 100 getrocknet und analysirt.

0,4311 Grm. gaben 0,2728 Kohlensäure und 0,0757 Wasser.
0,3936 „ „ 0,3205 Chlorsilber und 0,0038 Silber.

Daraus berechnet sich :

	berechnet		gefunden	
C_5	60	17,34	17,26	—
H_6	6	1,73	1,95	—
Ag_2	216	62,43	—	62,26
O_4	64	18,50	—	—
	346	100,00.		

Die Versuche, die ich im letzten Theil dieser Abhandlung beschrieben habe, zeigen, dafs die Glycerinsäure bei trockener Destillation durch Austritt von Wasser Brenztraubensäure erzeugt. Die Brenztraubensäure steht demnach nicht nur ihrer empririschen Formel nach sondern auch thatsächlich zur Glycerinsäure in derselben Beziehung, wie Fumarsäure und Maleïnsäure zur Aepfelsäure.

Die Brenztraubensäure ist bekanntlich seither nur als Zersetzungsproduct der Weinsäure beobachtet worden. Sie entsteht aus dieser durch gleichzeitigen Austritt von Wasser und von Kohlensäure :

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} = \underset{\text{Brenztraubensäure.}}{C_3H_4O_3} + CO_2 + H_2O.$$

Die Glycerinsäure unterscheidet sich nun von der Weinsäure nur durch die Elemente der Kohlensäure; sie hat die Zusammensetzung der wahren Pyrosäure der Weinsäure :

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} = \underset{\text{Glycerinsäure.}}{C_3H_6O_4} + CO_2$$

Man könnte danach annehmen, die Glycerinsäure sei ein zwischen der Weinsäure und der als letztes Destillationsproduct aus ihr entstehenden Brenztraubensäure liegendes Zwischenproduct. Die Weinsäure könnte zunächst durch Austritt von Kohlensäure Glycerinsäure erzeugen, die ihrerseits durch Verlust von Wasser Brenztraubensäure zu liefern im Stande ist :

$$\underset{\text{Glycerinsäure}}{C_3H_6O_4} = \underset{\text{Brenztraubensäure.}}{C_3H_4O_3} + H_2O$$

Vielleicht werden sich die Bedingungen auffinden lassen, unter welchen sich die Weinsäure im Sinne der eben mitgetheilten Gleichungen zersetzt, um so die ihr entsprechende Pyrosäure, die Glycerinsäure, zu erzeugen.

Bei der bis jetzt für die Weinsäure beobachteten Zersetzung durch Hitze wird zuerst Wasser und dann Kohlensäure eliminirt. Man weifs in der That, dafs beim Erhitzen der Weinsäure, unter Austritt von Wasser, Tartrelsäure und wasserfreie Weinsäure gebildet werden :

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} = \underset{\substack{\text{wasserfreie}\\ \text{Weinsäure.}}}{C_4H_4O_5} + H_2O.$$

und wenn als Endproduct der Destillation Brenztraubensäure auftritt, so mufs diese offenbar als ein weiteres Zersetzungsproduct der anfangs gebildeten wasserfreien Weinsäure angesehen werden :

$$\underset{\substack{\text{wasserfreie}\\ \text{Weinsäure}}}{C_4H_4O_5} = \underset{\substack{\text{Brenztrauben-}\\ \text{säure.}}}{C_3H_4O_3} + CO_2$$

Die folgende Formelzusammenstellung zeigt deutlich, dafs die Weinsäure in zweierlei Weise Brenztraubensäure zu liefern im Stande sein mufs; sie kann entweder zuerst das Wasser und dann die Kohlensäure verlieren, sie könnte andererseits zuerst Kohlensäure eliminiren und dann erst Wasser abgeben :

$$\begin{array}{ccccc} & & \text{Weinsäure} & & \\ & (-H_2O) & C_4H_6O_6 & (-CO_2) & \\ \substack{\text{Wasserfreie}\\ \text{Weinsäure}} = C_4H_4O_5 & & & & C_3H_6O_4 = \text{Glycerinsäure} \\ & (-CO_2) & C_3H_4O_3 & (-H_2O) & \\ & & \text{Brenztraubensäure.} & & \end{array}$$

Bis jetzt ist nur die erste der eben angedeuteten Reactionen verwirklicht.

Gent, den 26. April 1864.

Ueber das Diallyl-Dihydrat;

von *A. Wurtz* *).

Bekanntlich haben Berthelot und Luca 1856 durch Behandlung des Jodallyls C_3H_5J mit Natrium einen Kohlenwasserstoff erhalten, den sie als *Allyl* bezeichneten. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist durch die verdoppelte Formel $(C_3H_5)_2 = C_6H_{10}$ auszudrücken. Erhitzt man denselben in geschlossenem Gefäfse mit einem Ueberschusse sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure, so verbindet er sich damit. Das Hauptproduct des Vorgangs ist eine Zweifach-Jodwasserstoffsäure-Verbindung C_6H_{10}, 2 HJ, welche nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Um sie zu isoliren, entfärbt man die von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure getrennte Flüssigkeit mittelst einer schwachen Lauge, trocknet sie über Chlorcalcium und erhitzt sie im leeren Raum auf 130 bis 140°. Der Rückstand ist die nahezu reine zweifach-jodwasserstoffsaure Verbindung, wenn auch durch eine kleine Menge frei gewordenen Jods entfärbt. Diese Verbindung ist eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Natrium zersetzt sie unter Bildung von Jodnatrium und einem Gemische von Kohlenwasserstoffen, in welchem vermuthlich Allyl und Hexylen enthalten sind, und unter Entwickelung einer gewissen Menge Wasserstoff.

Diese Jodwasserstoff-Verbindung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsaures Silber ein, welches Verhalten sie der vor einiger Zeit von mir beschriebenen Jodwasserstoff-Verbindung des Amylens nahe stellt. Um die Einwirkung zu mäfsigen, zertheilt man zweckmäfsig das essigsaure Silber in Aether und setzt dann eine äquivalente Menge der

*) Compt. rend. LVIII, 460.

Jodwasserstoff-Verbindung zu. Nach 24 Stunden fügt man Aether hinzu, trennt das Jodsilber durch Filtriren und unterwirft die Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Es läfst sich dann die Bildung von vier Producten wahrnehmen, nämlich von Allyl oder richtiger Diallyl C_6H_{10}, das mit den letzten Portionen Aether übergeht, von freier Essigsäure, und von zwei Essigsäure-Verbindungen, deren eine gegen 154° siedet, die andere oberhalb 200° übergeht. Die letztere enthält eine zweifach-essigsaure Verbindung, die der zweifach-jodwasserstoffsauren Verbindung des Allyls entspricht. Sie entsteht gemäfs folgender Reaction :

$$C_6H_{10} \,.\, H_2J_2 + 2\,AgC_2H_3O_2 = C_6H_{10} \,.\, H_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\,AgJ.$$

Sie ist eine farblose, dicke, etwas aromatisch riechende Flüssigkeit. Sie ist unlöslich in Wasser. Sie zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 250° nicht bemerklich. Ihr specifisches Gewicht bei 0° ist = 1,009. Sie siedet bei 225 bis 230°.

Die Analysen verschiedener Producte, welche zwischen 200 und 215° übergegangen waren, entsprechen der Formel :

$$C_6H_{10}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (HO)' \,.\, (C_2H_3O_2)' \end{matrix}\right. ,$$

welche die der vorhergehenden zweifach-essigsauren Verbindung entsprechende einfach-essigsaure Verbindung repräsentirt. Die erstere enthält die Elemente des Diallyls + denen von 2 Mol. Essigsäurehydrat. Die einfach-essigsaure Verbindung enthält die Elemente des Diallyls, die von 1 Mol. Wasser und die von 1 Mol. Essigsäurehydrat :

$$C_6H_{10}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2\,(C_2H_3O_2)' \end{matrix}\right. = C_6H_{10} + 2\,C_2H_4O_2\,;$$

$$C_6H_{10}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (HO)' \,.\, (C_2H_3O_2)' \end{matrix}\right. = C_6H_{10} + H_2O + C_2H_4O_2.$$

Es existirt ein diesen beiden Essigsäure-Verbindungen entsprechendes Dihydrat. Man erhält es, indem man diese

Verbindungen vorsichtig mittelst festen Aetzkali's nach dem Verfahren zersetzt, welches ich für die Darstellung des Amylglycols beschrieben habe.

In angemessener Weise gereinigt ist dieses Dihydrat eine ganz farblose Flüssigkeit, welche die Consistenz eines dicken Syrups hat. Sein specifisches Gewicht ist bei $0^0 = 0,9638$. Es dehnt sich zwischen 0 und 65^0 beträchtlich aus. Bei der letzteren Temperatur ist sein specifisches Gewicht, bezogen auf das des Wassers bei 0^0 als Einheit, $= 0,9202$. Es siedet bei 212 bis 215^0. Es löst sich in Wasser, in Alkohol und in Aether. Es besitzt eine bemerkenswerthe Stabilität, denn man kann es im Quecksilberdampf erhitzen, ohne dafs es sich zersetzt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{Є}_6H_{14}\Theta_2$ ausgedrückt, welche die des Hexylglycols ist. Ich glaube, dafs zwischen dieser neuen Verbindung und dem Hexylglycol dieselben Beziehungen von Isomerie bestehen, welche ich zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol entdeckt habe. Diese Vermuthung stützt sich einerseits auf die Analogie, welche zwischen der Bildungsweise und den Reactionen des jodwasserstoffsauren Amylens und des zweifach-jodwasserstoffsauren Diallyls existiren, und andererseits auf den folgenden Versuch. Leitet man einen Strom von Chlorwasserstoffgas durch das Dihydrat, so erwärmt sich die dicke Flüssigkeit unter schwacher Färbung aber ohne sofort ein neues Product sich abscheiden zu lassen. Erhitzt man das Dihydrat in geschlossenem Gefäfse mit einer sehr concentrirten Lösung von Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich bald eine Flüssigkeit ab, welche die Zweifach-Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Diallyls ist :

$$\text{Є}_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(H\Theta)_2\end{matrix}\right. + H_2Cl_2 = \text{Є}_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right. + 2\,H_2\Theta.$$

Dieselbe siedet bei etwa 170 bis 173^0. Diese Reaction ist analog der der Jod- oder Chlorwasserstoffsäure auf

Amylenhydrat, wobei sich sofort die Jod- oder Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Amylens bildet. Man weifs, dafs im Gegentheil die Chlorwasserstoffsäure bei der Einwirkung auf die Glycole Chlorhydrine entstehen läfst. Man kann somit vermuthen, dafs das Allyl-Dihydrat mit dem Hexylglycol isomer ist, und diese Vermuthung wird dann zur Gewifsheit werden, wenn man das Hexylglycol aus dem Hexylen dargestellt haben wird. Die Existenz solcher Hydrate, die mit den gewöhnlichen Glycolen isomer sind, würde mir als eine der Beachtung würdige Thatsache erscheinen.

Wie dem auch sei, die Beziehungen und die Ableitung der eben beschriebenen Diallyl-Verbindungen werden ausgedrückt durch folgende Formeln :

Θ_6H_{10}	Diallyl.
$\Theta_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\J_2\end{matrix}\right.$	Zweifach-jodwasserstoffs. Verb.
$\Theta_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\2(\Theta_2H_3\Theta.\Theta)'\end{matrix}\right.$	Zweifach-essigs. Verb.
$\Theta_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(H\Theta)'.(\Theta_2H_3\Theta.\Theta)'\end{matrix}\right.$	Einfach-essigs. Verb.
$\Theta_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\2(H\Theta)'\end{matrix}\right.$ . . .	Dihydrat.

In diesen Formeln sind die Atomgruppen $(\Theta_2H_3\Theta.\Theta)' = \Theta_2H_4\Theta_2 - H$ und $H\Theta = H_2\Theta - H$ einatomige und können somit 1 At. Jod ersetzen.

Ich bemerke noch, dafs das Diallyl $(\Theta_3H_5)_2$ sich bei allen diesen Reactionen wie ein nicht gesättigter Kohlenwasserstoff Θ_6H_{10} verhält, welcher der Reihe Θ_nH_{2n-2} angehört. Um sich zu sättigen bedarf er der Vereinigung mit 2 Mol. Jodwasserstoffsäure oder mit dem Aequivalent von 2 Mol. dieser Säure, um Verbindungen zu bilden, die dem gesättigten Typus Θ_6H_{10+4x} angehören, in welcher Formel x ein einatomiges Element oder eine einatomige Atomgruppe bedeutet.

Aber es kann sich auch mit 1 At. Jodwasserstoffsäure oder mit dem Aequivalent von 1 At. Jodwasserstoffsäure vereinigen. Es entstehen dann nichtgesättigte Verbindungen, welche dem Typus G_6H_{10+2x} angehören und welche eine einatomige Reihe bilden, die der eben besprochenen zweiatomigen Reihe parallel geht. Ich werde nächstens die dieser neuen Reihe angehörigen Verbindungen beschreiben.

Umwandlung der Monocarbonsäuren in die zugehörenden kohlenstoffreicheren Dicarbonsäuren;

von *Hermann Kolbe.*

Monochloressigäther wird beim Kochen mit mäfsig concentrirter wässeriger Lösung von Cyankalium unter reichlicher Ausgabe von Blausäure zersetzt. Neben Chlorkalium und Alkohol entsteht hierbei monocyanessigsaures Kali. Wird die braun gefärbte Lösung eingedampft, hernach mit Schwefelsäure übersättigt, darauf durch wiederholtes Schütteln mit Aether extrahirt und die klar filtrirte ätherische Lösung destillirt, so hinterbleibt krystallisirte Cyanessigsäure von der Zusammensetzung : $HO \, . \, C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_2N \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$.

Diese Säure verträgt Kochen mit gewöhnlicher wässeriger Kalilauge, ohne davon angegriffen zu werden. Erst wenn die Kalilauge durch fortgesetztes Kochen gröfsere Concentration erlangt hat, tritt reichliche Ammoniakentwickelung

ein. Wenn kein Ammoniak mehr ausgegeben wird, ist die Cyanessigsäure vollständig in Malonsäure umgewandelt :

$$\underbrace{KO \, . \, C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_2N \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2O_2}]O}_{\text{cyanessigsaures Kali}} + KO \, . \, 3HO = \underbrace{2KO \, . \, (C_2H_2) \begin{bmatrix} \mathbf{C_2O_2} \\ \mathbf{C_2O_2} \end{bmatrix} O_2}_{\text{malonsaures Kali.}} + H_3N.$$

Die gebildete Malonsäure läfst sich aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung durch Aether leicht ausziehen und ist nach einmaligem Umkrystallisiren ganz rein.

In gleicher Weise wird die Propionsäure sich in Bernsteinsäure überführen lassen, und wird man auch die dreibasischen Säuren aus den zugehörenden einfach-cyanirten zweibasischen oder zweifach-cyanirten einbasischen Säuren gewinnen.

Eine Mittheilung gleichen Inhalts hatte ich im März dieses Jahres der Chemical Society in London zugeschickt; dieselbe findet sich im Aprilheft des Journal of the Chemical Society abgedruckt. In demselben Hefte hat Hugo Müller die ersten Resultate einer Arbeit über denselben Gegenstand unter dem Titel „über eine neue Bildungsweise der Malonsäure und Bernsteinsäure“ kurz mitgetheilt *). Wir haben uns dann vereinigt, die Untersuchung über cyanirte organische Verbindungen und deren Zersetzungsproducte gemeinschaftlich auszuführen, und die ausführlichere Darlegung der Resultate später zusammen zu veröffentlichen.

---

*) Vgl. den folgenden Aufsatz. *D. R.*

Ueber eine neue Bildungsweise der Malonsäure und der Bernsteinsäure;

von *Hugo Müller* *).

Wir sind bereits mit verschiedenen Reactionen der Chloressigsäure bekannt, welche diesem Körper ein besonderes Interesse verleihen. Die Leichtigkeit, mit welcher das Chlor in dieser Substanz durch andere Elemente ersetzt werden kann, deutet in gewissem Grade auf eine Aehnlichkeit mit den Chlorverbindungen der Radicale; und von diesem Gesichtspunkt ausgehend schien mir die Entscheidung ein grofses Interesse zu bieten, ob das Chlor in der Chloressigsäure auch durch Cyan ersetzt werden könne. Wäre dieses der Fall, so würde ein Körper resultiren, welcher einerseits als Cyanessigsäure dem Essigsäure-Typus zugehören würde und andererseits sich bei Einwirkung von 2 ($H_2\Theta$) wie die sogenannten Nitrile verhalten könnte und hierbei eine Säure von der Formel $\mathrm{C}_3H_4\Theta_4$, ein Glied der Oxalsäure-Reihe, liefern würde.

Meine Versuche haben diese Vermuthung bestätigt, und obgleich sie noch nicht abgeschlossen sind, will ich doch die bisher erhaltenen Resultate mittheilen. Ein erster Versuch in der angegebenen Richtung wurde in der Art angestellt, dafs ich chloressigsaures Kalium mit Cyankalium behandelte. Es fand meiner Erwartung entsprechend Einwirkung statt, aber das Resultat war in so fern nicht ganz befriedigend, als dem Endproduct verschiedene andere Substanzen beigemischt waren, da die gleichzeitige Bildung von Essigsäure und Glycolsäure beobachtet wurde. Diefs ver-

---

*) Journ. of the Chem. Soc. [2] II, 109.

anlafste mich dazu, das Verfahren etwas abzuändern. Da die Anwendung von Cyansilber eine glatte Reaction zu versprechen schien, so betrachtete ich es als vortheilhaft, die Chloressigsäure in Chloressigsäure-Aether umzuwandeln. Doch wirkt der Chloressigsäure-Aether nicht kräftig auf Cyansilber ein (und noch weniger auf Cyanquecksilber), und um dem Silber eine noch gröfsere Verwandtschaft gegenüber zu stellen, wandelte ich den Chloressigsäure-Aether zu Jodessigsäure-Aether um.

Diefs liefs sich sehr leicht unter Befolgung des Verfahrens ausführen, nach welchem Perkin und Duppa den Bromessigsäure-Aether zu Jodessigsäure-Aether umwandelten, nämlich einfach durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Aethers mit Jodkalium. Der auf diese Art erhaltene Jodessigsäure-Aether wirkt mit Leichtigkeit auf Cyansilber ein und liefert Cyanessigsäure-Aether.

Später fand ich, dafs auch der Chloressigsäure-Aether mit der gröfsten Leichtigkeit auf reines Cyankalium einwirkt, und wirklich ist dieses Verfahren das für die Darstellung des Cyanessigsäure-Aethers am Raschesten zum Ziele führende. Zu diesem Ende löst man den Chloressigsäure-Aether in Alkohol und setzt zu dieser Lösung etwas mehr als die äquivalente Menge krystallisirtes Cyankalium. Bei gelindem Erwärmen tritt eine sehr deutlich wahrnehmbare Einwirkung ein, und Chlorkalium wird rasch gebildet; nachdem man zuletzt bis zum Sieden erhitzt hat, wird die bräunlich-rothe, manchmal carmoisinrothe Lösung von dem Chlorkalium abfiltrirt, und nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibt der Cyanessigsäure-Aether in der Retorte.

Der Cyanessigsäure-Aether wird durch Destillation, welche wegen des hohen (oberhalb 200°) liegenden) Siedepunktes am Besten in einer Wasserstoff-Atmosphäre ausge-

führt wird, als eine schwere ölige Flüssigkeit von kaum wahrnehmbarem Geruch und süfslichem Geschmack erhalten.

Kocht man diesen Aether mit einer Kalilösung, so wird Ammoniak entwickelt, und nach beendeter Zersetzung giebt die Lösung mit schwefelsaurem Kupfer einen grünen Niederschlag, aus welchem man durch Zersetzung desselben mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen der wässerigen Lösung eine schön krystallisirte Säure von allen Eigenschaften der Malonsäure Dessaignes' erhält.

Die Special-Untersuchung dieser interessanten Säure hat mich bisher davon abgehalten, das intermediäre Product, die Cyanessigsäure, zu isoliren. Ich hoffe indessen später Genaueres über dieselbe mittheilen zu können.

Nachdem ich durch diese Reaction die Möglichkeit dargethan hatte, die Glieder der Essigsäure-Reihe in die der Oxalsäure-Reihe umzuwandeln, wollte ich auch das Verhalten der Chlorpropionsäure in derselben Richtung untersuchen. Ich wählte hierfür Chlorpropionsäure, die nach Ulrich's Verfahren aus Lactylchlorid dargestellt war, und es gelang mir, eine kleine Menge einer krystallinischen Säure zu erhalten, welche bei dem Erhitzen den für Bernsteinsäure so characteristischen erstickenden Geruch ausstiefs.

Ich nehme diefs für jetzt als einen gültigen Beweis für die Bildung von Bernsteinsäure. Ob jedoch diese Säure die wahre Bernsteinsäure und ob die aus Cyanessigsäure erhaltene Säure wirklich identisch mit Dessaignes' Malonsäure ist, mufs durch eine vollständigere Untersuchung entschieden werden.

Vergleicht man die neue Bildungsweise der Bernsteinsäure mit der aus Aethylencyanid, ausgedrückt durch die folgenden empirischen Formeln :

$$\underset{\text{Cyanpropionsäure}}{C_3H_5(CN)O_2} + 2(H_2O) = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_3H_5(CHO_2)O_2} + NH_3;$$

$$\underset{\text{Aethylencyanid}}{C_2H_4(CN)_2} + 4(H_2O) = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_2H_4(CHO_2)_2} + 2(NH_3),$$

so tritt die Analogie deutlich hervor, und hiernach gewinnt die Bildung von Cyanpropionsäure, als die erste Phase der Umwandlung des Aethylencyanids, einige Wahrscheinlichkeit.

Die Einführung von Cyan in gewisse Molecule, und die nachherige Einwirkung von 2 (H_2O) hierauf, verursacht eine Addition von CO_2, wodurch die synthetische Bildung der Körper homologer Reihen möglich wird, deren Glieder unter sich um CO_2 differiren. So z. B. mag, für Aethylwasserstoff C_2H_6 als Ausgangspunkt, folgende Reihe durch diese Reaction erhalten werden :

$$\underset{\text{Aethylcyanid}}{C_2H_5(CN)} + 2(H_2O) = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + NH_3;$$

$$\underset{\text{Cyanpropionsäure}}{C_3H_5(CN)O_2} + 2(H_2O) = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + NH_3;$$

$$\underset{\text{Cyanbernsteinsäure}}{C_4H_5(CN)O_4} + 2(H_2O) = \underset{\text{Neue Säure}}{C_5H_6O_6} + NH_3,$$

u. s. w. Die beiden letzten Glieder fehlen noch.

Ueber Oxygummisäure;

von Dr. *A. Beyer* in Tharandt.

Bei Gelegenheit der Darstellung einer gröfseren Menge der von Herrn Prof. Reichardt entdeckten Gummisäure, zum Zweck der Bestimmung einiger noch nicht untersuchter Salze derselben, deren Beschreibung später erscheinen wird, gelang es mir, eine neue Säure zu isoliren, die durch Zersetzung der Gummisäure entstanden ist, und die ich wegen ihres höheren Sauerstoffgehaltes Oxygummisäure genannt habe.

Fällt man nämlich aus der durch Zersetzung des Zuckers mit Kupferoxyd und Kali erhaltenen Flüssigkeit die gebildete Gummisäure direct mit Chlorbaryum, nachdem man vorher mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht hat, so tritt schon beim Trocknen des Niederschlages im Wasserbade eine Zersetzung resp. Bildung von kohlensaurem Baryt ein. Nach dem Behandeln des Barytsalzes mit verdünnter SO_3 erhält man eine Flüssigkeit, die nach der Concentration über Chlorcalcium nur schwer Krystalle absetzt. Die Menge der erhaltenen Krystalle ist im Verhältnifs zur Gummisäure eine sehr geringe, auch die Art der Krystallisation von letzterer sehr verschieden. Sie krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche deutlich die Form von sechsseitigen Säulen zeigen. In Wasser und Alkohol ist sie löslich. Die Lösung reagirt stark sauer und besitzt einen fast eben so stark sauren Geschmack wie Oxalsäure.

Bei längerem Stehen über Schwefelsäure, ja selbst schon an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur, verliert dieselbe Wasser und zerfällt dann zu einem weifsen lockeren Pulver, welches sich leicht in Wasser wieder löst. Beim Erhitzen über 130° zersetzt sie sich unter Aufblähen und unter Abscheidung von Kohle, und giebt dabei stark sauer reagirende Dämpfe von brenzlichem stechendem Geruch. Der Rückstand reagirt stark sauer.

Die Elementaranalyse der mehrmals umkrystallisirten und dann über Chlorcalcium getrockneten Säure ergab folgende Resultate:

1. 0,197 Grm. Oxygummisäure mit CuO verbrannt gaben 0,149 Grm. CO_2 = 0,04063 C = 20,624 pC. und 0,086 Grm. HO = 0,00955 H = 4,847 pC.
2. 0,209 Grm. derselben Substanz gaben 0,158 Grm. CO_2 = 0,04039 C = 20,617 pC. und 0,087 Grm. HO = 0,00966 H = 4,622 pC.
3. 0,143 Grm. gaben 0,109 Grm. CO_2 = 0,0297 C = 20,769 pC. und 0,0594 Grm. HO = 0,0066 H = 4,615 pC.

Es lassen sich hieraus zwei Formeln berechnen: $C_4H_5O_{11}$ ($C_4H_3O_9$, 2HO), oder $C_6H_8O_{16}$ ($C_6H_5O_{13}$, 3HO), je nachdem man die bei der Berechnung gewonnenen Resultate vervier- oder versechsfacht.

Aus dem später untersuchten Silber- und Barytsalz ergab sich jedoch die erstere Formel als die richtigere:

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	20,512	20,624	20,617	20,769
H	4,273	4,847	4,622	4,615
O	75,215	75,529	74,761	74,616
	100,000	100,000	100,000	100,000.

Nimmt man die Formel $C_6H_8O_{16}$ an, so mufs man die Säure als dreibasisch betrachten. Allein gegen diese Annahme spricht das Gerhardt'sche Gesetz, wonach bei Zersetzung vermittelst höherer Temperatur oder Einwirkung von Alkalien aus einer zweibasischen Säure durch Verlust eines Doppelatoms CO_2 eine *ein*basische, und aus einer dreibasischen, durch denselben Verlust, eine zweibasische wird.

Betrachtet man die Gummisäure als dreibasisch, so läfst sich die Bildung der Oxygummisäure aus derselben durch Verlust von 2 Aeq. CO_2 und Wiederaufnahme von Sauerstoff erklären.

$$\begin{array}{r} C_6H_5O_{10} \\ -\ C_2\quad O_4 \\ \hline C_4H_5O_6 \\ +\quad\quad O_5 \\ \hline C_4H_5O_{11}. \end{array}$$

Die Oxygummisäure ist dann zweibasisch und verliert bei ihrer Verbindung mit Basen 2 Aeq. HO.

Salpetersaures Silberoxyd giebt in den neutralen Lösungen der oxygummisauren Alkalien einen weifsen, voluminösen Niederschlag, der in Essigsäure schwierig, in Salpetersäure

sehr leicht löslich ist. Gegen Einwirkung des Lichts ist das oxygummisaure Silberoxyd viel weniger empfindlich, als das gummisaure Salz, denn erst nach längerem Stehen tritt eine Bräunung des Salzes ein.

Beim Erhitzen des trockenen Salzes über 100° tritt eine heftige Verpuffung ein, ähnlich wie beim oxalsauren Silberoxyd.

Die Bestimmung des Silbergehaltes geschah defshalb als Chlorsilber, durch Auflösen in NO_5 und Fällen mit HCl.

0,062 Grm. oxygummisaures Silberoxyd gaben 0,053 AgCl = 0,0428 AgO = 69,032 pC.

0,124 Grm. derselben Substanz gaben 0,107 AgCl = 0,08651 AgO = 69,76 pC.

Hieraus berechnet sich die Formel $2 AgO, C_4H_3O_9$.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
AgO	70,08	69,03	69,76.

Barytsalz. — Die neutralen Lösungen der Oxygummisäure geben mit Chlorbaryum einen zuerst voluminösen, aber bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht, in Essigsäure schwer löst. Derselbe giebt bei 100° nur sehr wenig Wasser ab.

0,058 Grm. oxygummisaurer Baryt gaben 0,001 Wasserverlust = 1,7 pC.

0,112 Grm. über SO_3 getrocknetes Barytsalz gaben beim Glühen 0,088 BaO, CO_2 = 60,98 pC. BaO.

0,215 Grm. derselben Substanz gaben 0,168 BaO, CO_2 = 60,46 pC. BaO.

Die hieraus berechnete Formel ist $2 BaO, C_4H_3O_9$.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
BaO	60,74	60,98	60,46.

Nach der Feststellung der angegebenen Formeln lag es nun nahe, die Ursache der Bildung von Oxygummisäure bei

der oben angegebenen Methode der Darstellung von gummisaurem Baryt zu ermitteln.

Das Resultat der Untersuchung war, dafs das aus der ammoniakalischen zersetzten Zuckerlösung mit dem gummisauren Baryt zu gleicher Zeit mit niedergefallene Gummibaryt, dessen Reichardt in seiner Arbeit auch erwähnt, zersetzend auf den gummisauren Baryt einwirkt.

Jedenfalls hat in dieser Verbindung der Baryt seine Wirkung als ätzende alkalische Erde noch nicht verloren.

Trocknet man reinen gummisauren Baryt, welcher vorher mit Barytwasser angefeuchtet war, im Wasserbade bei 70 bis 80° ein, so ist ein grofser Theil des Salzes in kohlensauren Baryt umgewandelt, und man erhält bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Krystalle von Oxygummisäure.

Beim Kochen mit Barytwasser geht die Zersetzung schon weiter. Betrachtet man die leichte Zersetzbarkeit der Gummisäure schon für sich allein, wie sich z. B. die Lösungen derselben bei längerem Stehen an der Luft so leicht bräunen, oder des gummisauren Kupferoxydes, wie dieses schon aus seiner Lösung und unter blofser Einwirkung des Lichts ohne Anwendung von Wärme in der Weise zersetzt wird, dafs sich Cu_2O bildet, so findet man die noch viel energischere Wirkung des Baryts erklärlich.

Eine ähnliche Einwirkung beobachtete C. Finckh (diese Annalen CXXII, 182). Er findet, dafs sich durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Brenztraubensäure ein Theil derselben in Oxalsäure verwandele, ein anderer unter Verlust von Sauerstoff in zwei andere Säuren übergehe.

Vielleicht ist durch die weniger energische Wirkung des Baryts ein Mittel an die Hand gegeben, die allmälige Bildung der Oxalsäure aus den Gliedern der Weinsäuregruppe zu beobachten. Auf umgekehrtem Wege, d. h. durch Reduction, hat Franz Schulze (Chemisches Centralblatt Nr. 39,

1862) durch Einwirkung von Zink und HCl auf Oxalsäure eine Säure dargestellt, die er erst für Aepfelsäure hielt, später aber identisch mit der Glycolsäure fand.

Das Verhalten der Oxygummisäure, und namentlich des Silbersalzes, sowie die Formel derselben zeigt, in wie naher Beziehung sie zur Oxalsäure steht. Jedoch zeigen sich im Verhalten in höherer Temperatur und bei den Kalksalzen bedeutende Unterschiede.

Oxygummisaure Alkalien werden aus essigsaurer Lösung durch CaCl nicht gefällt.

Jedenfalls ist aber der Schritt zur Bildung von Oxalsäure aus Oxygummisäure nur ein kleiner; denn zieht man von letzterer 3 At. HO ab, so erhält man die Formel der Oxalsäure

$$C_4H_5O_{11} - 3\,HO = C_4H_2O_8.$$

Wahrscheinlich existiren zwischen der Oxalsäure und Gummisäure noch mehrere Zwischenstufen, denn ich erhielt bei einer Darstellung von Gummisäure, wobei wahrscheinlich auch schon eine Zersetzung eingetreten war, eine Säure von etwas niedrigerem Sauerstoff- und höherem Kohlenstoffgehalt als bei der Oxygummisäure.

Leider war das Material nur zu einer Elementaranalyse hinreichend.

0,217 Grm. Substanz gaben 0,080 Grm. HO = 0,0088 H = 4,055 pC. und 0,179 Grm. CO_2 = 0,0488 C = 22,474 pC.

C	22,474
H	4,055
O	73,471
	100,000.

Es läfst sich annehmen, dafs hier die Zersetzung der Gummisäure noch nicht so weit gegangen ist, wie bei der Oxygummisäure. Ein *minus* von 2 pC. C und ein *plus* von 1 pC. O würde zur Berechnung der Formel von Oxygummisäure genügen.

Uebrigens ist bei der Einwirkung von Gummibaryt auf gummisauren Baryt die Zersetzung nur bei einem Theil der Gummisäure erfolgt. Denn in der Mutterlauge, aus welcher die Oxygummisäure krystallisirt, ist noch eine grofse Menge Gummisäure enthalten. Ein daraus dargestelltes Barytsalz gab 54,277 pC. BaO, und verlangt wird 54,168 BaO.

Die Vermuthung, dafs die Gummisäure in den Pflanzen vorkomme, wie mein verehrter Lehrer Herr Prof. Reichardt andeutet, erlaube ich mir auch hier bei der Oxygummisäure auszusprechen, und habe ich mir die Aufgabe gestellt, Untersuchungen darüber in den Pflanzensäften anzustellen.

Jena im April 1864.

Ueber die Trennung des Cers von Lanthan und Didym;

von *O. Popp.*

So verschiedene Methoden zur Trennung der drei Ceritoxyde in Anwendung gekommen sind, ist doch eine scharfe, exacte Scheidung derselben eine noch ungelöste Aufgabe geblieben. Bei meinen hierauf bezüglichen Präliminarversuchen machte ich die Beobachtung, dafs, wenn eine cerhaltige Lösung mit essigsaurem Natron versetzt, dann Chlor hineingeleitet und nun zum Kochen erhitzt wird, das Cer als hellgelber Niederschlag ausgeschieden wird. Ich versuchte nun auf diese Reaction hin eine Trennung des Cers vom Lanthan und Didym zu gründen und ich glaube auf diese Weise zu günstigen Resultaten gelangt zu sein.

Das Material zu meinen Versuchen verdanke ich hier, wie bei der Untersuchung der Yttererde, der Güte des Herrn Prof. Wöhler. Ich erhielt es als Gemenge der Oxalate der drei Oxyde. Die nach dem Glühen desselben erhaltenen Oxyde wurden in Salzsäure gelöst, der gröfste Theil der überschüssigen Säure verdampft, dann mit Wasser verdünnt, eine genügende Menge essigsaures Natron hinzugefügt und bis zum Ueberschufs Chlor hineingeleitet. Die Lösung nimmt hierbei eine gelbe Farbe an, ohne dafs jedoch eine Ausscheidung eintritt. Zum Kochen erhitzt und einige Zeit darin erhalten, wird dann alles Cer, frei von Lanthan und Didym, als hellgelber Niederschlag ausgeschieden. Ist viel freie Essigsäure zugegen, so verschwindet der Niederschlag beim Erkalten, entsteht jedoch beim Kochen von Neuem. Er wird noch siedendheifs auf einem Wasserbadtrichter schnell abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat darf nur eine reine Didymfarbe zeigen und mufs beim Erhitzen keine Trübung geben, in welchem Falle noch Cer zurückgeblieben sein würde. — Dieses Verfahren kann dahin modificirt werden, dafs man die Lösung der drei Ceritoxyde, wenn sie freie Säure enthält, annähernd neutralisirt, ohne dafs jedoch eine permanente Fällung eintreten darf, mit einer genügenden Menge essigsaurem Natron und einem Ueberschufs von unterchlorigsaurem Natron vermischt und einige Zeit kocht. Dieses Verfahren ist einfacher als das vorhin beschriebene und steht an Schärfe dem ersteren nicht nach. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit darf nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron und Erhitzen nicht getrübt werden, in welchem Falle sie nochmals mit Chlornatronflüssigkeit gekocht werden mufs. Bei sorgfältiger Ausführung und genügendem Zusatz von unterchlorigsaurem Natron ist eine einmalige Behandlung genügend und es wird jede Spur Cer, frei von Lanthan und Didym, scharf gefällt.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs dieses Verhalten zum qualitativen Nachweis des Cers und ebenso zur quantitativen Bestimmung desselben benutzt werden kann.

Der nach den angegebenen Methoden erhaltene hellgelbe Cer-Niederschlag ist sehr hydratisch; er trocknet unter starkem Schwinden auf dem Filter zu einer bräunlichgelben, durchscheinenden und sehr leicht zerreiblichen Masse ein, welche zerrieben ein hellgelbes Pulver giebt.

Was die chemische Natur dieser Verbindung betrifft, so trägt sie den ausgeprägtesten Character eines Superoxyds und dürfte wohl als ein Cersuperoxyd, CeO^2, zu betrachten sein, zumal sie auf dieselbe Weise entsteht, wie Blei- und Mangansuperoxyd dargestellt werden können. Sie wird von concentrirter Salzsäure unter starker Chlorentwickelung mit tief safrangelber Farbe gelöst; die Farbe nimmt schon beim Verdünnen mit Wasser an Intensität ab und verschwindet beim Kochen fast vollständig, unter Bildung von Chlorür. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen das Superoxyd mit rothgelber Farbe, unter Bildung entsprechender Oxydverbindungen; die Farbe dieser Lösungen verschwindet nicht beim Erwärmen. Verdünnte Säuren scheinen in der Kälte nicht darauf zu wirken. Essigsäure löst den noch feuchten, hydratischen Niederschlag ebenfalls. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure schwach erwärmt findet starke Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Ceroxydulsulfat statt. Erhitzt verglimmt es und es bleibt ein tief braun gefärbtes Oxyd.

Ceroxydul, CeO. — Ich erhielt das Ceroxydul durch Erwärmen des Superoxyds mit Oxalsäure und Schwefelsäure, Fällen des gebildeten Ceroxydulsulfats mit Oxalsäure, Glühen des Oxalats und Erhitzen des Oxyds im Wasserstoffstrom. Es stellte so ein rein weifses Pulver dar, welches an der Luft eine röthliche Farbe annahm.

Ceroxyd, Ce^2O^3. — Dieses Oxyd ist in reinem Zustande noch ungenügend gekannt. Ich stellte es dar durch Lösen des Superoxyds in erwärmter concentrirter Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak. Das so erhaltene Oxydhydrat besafs in der Flüssigkeit suspendirt eine hellfleischrothe, nach dem Absetzen und in gröfserer Menge betrachtet eine schmutzig violettrothe Farbe. Das Hydrat geglüht giebt ein tief braunrothes, fast schwarzbraunes Oxyd, welches zerrieben ein rein braunrothes Pulver giebt. Das Oxyd ist dadurch ausgezeichnet, dafs es von den stärksten Säuren nicht angegriffen wird; weder concentrirte Salzsäure, Salpetersäure noch Schwefelsäure vermögen es selbst durch Kochen zu lösen. Es geschieht dieses nur durch längeres Digeriren des fein zerriebenen Oxyds mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch es allmälig in dunkel ochergelbes wasserfreies Oxyd übergeführt wird, welches sich dann auf vorsichtigen Zusatz von Wasser vollständig mit goldgelber Farbe löst.

Die Lösung dieses Ceroxydsulfats neutralisirt giebt mit Kaliumsulfat einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der in Wasser ziemlich schwer löslich ist, in Säuren sich leichter löst *).

Durch Glühen des oxalsauren Ceroxyduls in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre unter möglichstem Abschlufs von Luft erhält man Cermetall als schwarzgraues Metallpulver, welches schon bei gelindem Erhitzen unter Glüherscheinung zu rothem Oxyd verbrennt. Wasser scheint nicht oxydirend darauf zu wirken.

---

*) Wird Schwefelwasserstoffgas in eine Ceroxydsalzlösung geleitet, so findet unter Abscheidung von Schwefel Reduction des Oxyds zu Oxydul statt; die intensiv gelbgefärbte Lösung wird hierbei fast farblos.

Laboratorium zu Göttingen, April 1864.

Ueber Nickel- und Kobaltsuperoxyd;

von *Demselben.*

Wird eine Nickelsalzlösung mit essigsaurem und darauf mit unterchlorigsaurem Natron vermischt, so tritt weder in der Kälte noch bei gelinder Wärme selbst nach vier Stunden eine Veränderung oder Ausscheidung statt. Diese Lösung nun zum Kochen erhitzt scheidet ein tiefblaues, fast schwarz erscheinendes Superoxyd aus. Der Niederschlag erscheint schwarz, doch ist er in der That blau; denn führt man den Versuch in einer Reactionsröhre aus, so überzieht das sich ausscheidende Superoxyd die Wandung des Glases mit fast metallspiegelndem Anflug; giefst man die Flüssigkeit nun aus und sieht durch das Glas, so erscheint dasselbe rein violettblau gefärbt. Die Reaction ist so empfindlich, dafs sie an Schärfe die analoge Manganreaction fast übertrifft; es wird jede Spur Nickel auf diese Weise erkannt und gefällt. Der Niederschlag löst sich in concentrirter Salpetersäure unter Bildung von Oxydulsalz, in Salzsäure unter starker Chlorentwickelung und Bildung von Nickelchlorür.

Das Kobaltsuperoxyd wird auf gleiche Weise gebildet, verhält sich jedoch etwas abweichend.

Versetzt man eine Kobaltsalzlösung mit essigsaurem Natron, so geht die reine Kobaltfarbe in ein intensives Rosenroth über, welche dann auf Zusatz von Chlornatronflüssigkeit sofort in ein helles Gelbbraun verwandelt wird. Diese Flüssigkeit färbt sich jedoch schon in der Kälte sehr schnell dunkel, so dafs sie in dem Glase ganz undurchsichtig, fast schwarz erscheint, ohne dafs sich jedoch selbst beim Erhitzen etwas ausscheidet; es scheint das gebildete Superoxyd in Lösung zu bleiben. Man erkennt dieses am Leichtesten daran, dafs man die Lösung stark mit Wasser verdünnt

worauf dann eine vollständig klare braungrüne Flüssigkeit resultirt. Wird die Lösung jedoch mit Alkalicarbonat versetzt und zum Kochen erhitzt, so wird alles Superoxyd mit tief grünbrauner Farbe gefällt; die Fällung ist dann vollständig. Interessant ist, dafs, wenn man eine nickel- und kobalthaltige Lösung anwendet, ohne Zusatz von Natroncarbonat, selbst beim Erhitzen das Nickel ebenfalls in Lösung bleibt.

Ich habe diese Oxyde des Nickels und Kobalts als Superoxyde bezeichnet und glaube wohl mit demselben Recht, wie dieses für das auf analoge Weise sich bildende Mangansuperoxyd geschieht; sie tragen in der That den ausgeprägtesten Character der Superoxyde; analoge Bildungsweise, analoges Verhalten und analoge Zersetzungsproducte sprechen ihnen durchaus diese Constitution zu.

Notiz über das Wasiumoxyd;

von *Demselben.*

Ich war zur Zeit, als ich von der Entdeckung des Wasiumoxyds von Bahr Kenntnifs bekam*), eben mit der Untersuchung der Yttererde und gleichzeitig mit den Ceritoxyden beschäftigt. Die so grofse Analogie im chemischen Verhalten des Wasiumoxyds mit der Yttererde einerseits und den Ceritoxyden andererseits liefs gleich den Verdacht in mir rege werden, dafs dasselbe nur ein Gemenge von Yttererde mit Ceritoxyden ist.

J. Nicklès**) hat diesen Verdacht schon ausgesprochen und hält das Wasiumoxyd für ein Gemenge von Yttererde mit Didym- und Terbiumoxyd. Ich mufs mich der Nicklès'schen Ansicht durchaus anschliefsen und, da ich das Terbiumoxyd

*) Pogg. Ann. CXIX, 572.

**) Compt. rend. LVII, 740 Im Ausz. Journ. f. pr. Chem. XCI, 316.

als ein ceritoxydhaltiges Yttriumoxyd erkannt habe, das Wasiumoxyd für ein ceritoxydhaltiges Yttriumoxyd halten.

Obgleich Nicklès bereits eine Vergleichung der hervorragendsten Reactionen der resp. Oxyde gegeben hat, so erlaube ich mir dieselben nochmals erweitert neben einander zu stellen und eine Berichtigung zu Nicklès' Angaben zu machen :

Reagens	Wasiumoxyd	Yttererde	Didym	Cer
Aetzalkalien	im Ueberschufs unlöslicher Niederschlag.	desgl.	desgl.	desgl.
Ammoniak	Ein im Ueberschufs unlöslicher Niederschlag.	desgl.	desgl.	desgl.
Kohlensaure Alkalien	Das gefällte Carbonat ist im Ueberschufs des Alkalicarbonats löslich.	desgl.	desgl.	—
Oxalsäure u. Oxalate selbst in sauren Lösungen	Weifser, in verdünnten Säuren schwer löslicher Niederschlag, das Oxalat ist voluminös und käsig.	desgl.	desgl.	desgl.
	Das Sulfat läfst beim Lösen in kochendem Wasser Salz fallen.	Die kalt bereitete Lösung d. Sulfats scheidet beim Erhitzen unlösliches Sulfat aus.	desgl.	desgl.
Schwefelsaures Kali	Das Doppelsulfat ist in kaltem und heifsem Wasser schwer löslich, ein Theil davon fast unlöslich, derselbe aber leicht löslich in HCl.	Das Doppelsulfat ist in der Kälte löslich; beim Erhitzen Ausscheidung von Sulfat.	Schwer löslich, leicht löslich in HCl.	Sehr schwer löslich; in HCl löslich.
Boraxperle in der Oxydations- und Reductionsflamme	Farbloses Glas, läfst sich flattern.	desgl.	Fast farbloses Glas, nur bei gröfserer Menge schwach amethystroth.	Gelb, beim Erkalten schwächer werdend, bei geringen Mengen kaum sichtbar.
	Das geglühte Oxyd ist ein bräunliches, sandiges Pulver.	Gelbweifses, ceritoxydhaltiges, gelbbräunliches Pulver.	Schwach und unter Luftzutritt geglüht chocoladebraun, stark und anhaltend geglüht fast weifs.	Nach den Oxydationszuständen verschieden, von Gelb bis Braun.
	D. Chlorid ist nicht flüchtig.	desgl.	desgl.	desgl.

Aus der Vergleichung der gegebenen Reactionen ist die fast vollständige Uebereinstimmung des chemischen Verhaltens des Wasiumoxyds mit der Yttererde und theilweise mit Didym und Cer ersichtlich, so dafs es als ein Gemenge derselben anzusehen ist, worin die Eigenschaften sämmtlicher Oxyde nach dem Verhältnifs ihrer Beimengung copirt sind.

Was das von Bahr für so characteristisch hingestellte Verhalten des Nitrats betrifft, so habe ich dieses zwar nicht bei der Yttererde beobachtet, halte aber dieses allein von Concentrations- und Neutralitätszuständen abhängig und für zu unwesentlich, um darauf hin das Oxyd als das eines neuen Metalls in die Wissenschaft einzuführen.

Ich glaube die Fehlerquelle in der Darstellung selbst gefunden zu haben.

Bahr geht bei Annahme des Wasiumoxyds von der Voraussetzung aus, dafs bei der Darstellung desselben Yttererde, Didym und Cer vollständig entfernt werden, was jedoch nicht der Fall ist. Bahr läfst die nach Aufschliefsung des Minerals erhaltenen Oxyde mit einer salpetersauren Ammoniumoxydlösung digeriren, um die Monoxyde dadurch zu entfernen. Abgesehen davon, dafs das Cer, welches sich als Ce^2O^3 dabei befindet, und mit reinem Ceroxydul hat man es ja nie zu thun, gar nicht in Lösung gehen würde, so ist auch die Trennung der Monoxyde nach diesem Verfahren äufserst schwierig und selbst nach anhaltendem Kochen nie vollständig; wefshalb diese Methode von Watts *) zur Trennung der Ceritoxyde angewandt keine Erfolge gehabt hat. Ferner, wird nun das in Folge der vorhin angeführten unvollständigen Trennung erhaltene yttererde-, didym- und cerhaltige Oxyd in Sulfat übergeführt und die Lösung desselben mit unterschwefligsaurem Natron gekocht, so werden

*) Quarterly Journal of the Chem. Soc. II, 131.

Yttererde und Didym als Sulfate mitgefällt, was in dem characteristischen Verhalten dieser Sulfate begründet ist, dafs die Löslichkeit derselben mit Temperaturzunahme abnimmt und durch Kochen, unabhängig von der Verdunstung, fast sämmtliches Sulfat ausgeschieden wird.

Bahr hat zwar sein Oxyd im Spectroscop geprüft, doch habe ich nicht ersehen können, ob derselbe auch das Gladstone-Erdmann'sche Verfahren angewandt hat, um das fragliche Oxyd auf einen eventuellen Didymgehalt zu untersuchen, und eben so wenig hat Bahr erwähnt, dafs er sein Oxyd vollständig cerfrei befunden habe.

Auch das später von Bahr beobachtete Vorkommen des Wasiumoxyds in anderen, yttererde-, cer- unddidymhaltigen Mineralien, so im Orthit und Gadolinit, spricht zu Gunsten meiner Annahme, dafs das Wasiumoxyd nichts anderes als ein cer- und didymhaltiges Yttriumoxyd ist. Vielleicht würde das Wasiumoxyd bei Anwendung der bekannten Mosander'schen Methode der partiellen Fällung sich in die resp. Constituenten zerlegen lassen.

Noch kann ich nicht unterlassen eine Berichtigung zu Nicklès' Angaben über die Fällbarkeit der Oxyde durch Ammoniak zu machen.

Nicklès*) giebt an, dafs die Fällbarkeit des Yttriumoxyds durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniaksalzen unvollständig ist, was jedoch nicht der Fall ist. Das Yttriumoxyd wird durch Ammoniak, selbst bei Gegenwart grofser Mengen Ammoniaksalze, vollständig gefällt und unterscheidet sich dadurch characteristisch von der Magnesia, mit der es sonst so grofse Analogieen besitzt. Zwar habe ich stets bei Fällung mit Ammoniak etwas gelöst im Filtrat gefunden, doch hat sich dieses stets als Kalk erwiesen, welcher hart-

*) Journal für pract. Chemie XCI, 316.

näckig die Yttererde begleitet und nur durch Umfällung mit kohlensäurefreiem Ammoniak vollständig entfernt werden kann, was seine Schwierigkeiten hat.

Laboratorium zu Göttingen, Mai 1864.

Ueber das Wasium;

von *M. Delafontaine* *).

Gegen das Ende des Sommers 1863 wurde die Entdeckung eines neuen Elementes, des *Wasiums*, bekannt, welches zu der Gruppe der Erd-Metalle gehöre und von Bahr in dem Orthit und dem Gadolinit aus der Umgegend von Stockholm aufgefunden worden war**). Später hat Nicklès***) einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er, auf Grund der Eigenschaften der Yttererde wie sie die schwedischen Chemiker erkannt hatten, die Identität des Wasiums mit unreiner Yttererde darzuthun suchte.

Ich will hier im Vorbeigehen bemerken, dafs im Allgemeinen die Kennzeichen, auf welche Nicklès seine Ansicht stützt, nicht für den Nachweis der Nichtexistenz eines neuen Elementes hinreichen, da sie meistens den eigentlichen Erden gemeinsam sind. In der That verhalten sich die Salze des Cers, des Lanthans, des Didyms, des Thoriums u. a. in derselben Weise zu Oxalsäure, oxalsauren Alkalien, Kali und schwefelsaurem Kali z. B., ohne dafs man doch hieraus

*) Aus den Archives des sciences physiques et naturelles XVIII, 369 mitgetheilt.

**) Pogg. Ann. CXIX, 572.

***) Compt. rend. LVII, 740.

schliefsen dürfte, die darin enthaltenen Basen seien nicht verschieden. Aber in dem besonderen Falle, welcher uns hier beschäftigt, besitzt das Wasium aufserdem auch noch scheinbar ganz specielle Reactionen, und die Chemiker, welche keine Gelegenheit hatten mit den im Cerit und im Gadolinit enthaltenen Metallen Versuche anzustellen, werden nicht anstehen, es unter die Zahl der einfachen Körper aufzunehmen.

Nach dieser Bemerkung will ich den wesentlichen Inhalt der Abhandlung von Bahr angeben und dann einige neue Thatsachen kennen lehren, aus welchen nach meiner Ansicht die Identität des Wasiums mit dem Cerium folgt.

Bahr hat aus dem Orthit das Yttrium, das Didym, das Cerium und das Wasium in der Form oxalsaurer Salze ausgeschieden. Nach starkem Glühen wurde das Gemenge von Oxyden in Schwefelsäure gelöst und die neutrale Flüssigkeit mit unterschwefligsaurem Natron behandelt, welches einen unlöslichen, wesentlich aus Wasiumoxyd bestehenden Niederschlag sich ausscheiden liefs. Nach nochmaligem Auflösen, abermaligem Umwandeln zu oxalsaurem Salz und Glühen zeigte sich dieses in Form einer weifsen, etwas ins Röthliche ziehenden Erde, die nach dem Digeriren mit Salpetersäure und nochmaligem Glühen zu einem rothbraunen Pulver wurde. Dieses Oxyd wird durch Salpetersäure nicht angegriffen, verbindet sich aber leicht mit Schwefelsäure. Zur vollständigen Reinigung unterwarf es Bahr der Einwirkung von Chlor und Kohle bei hoher Temperatur; hierbei wurde ein weifses Sublimat erhalten, welches als Chlorthorium betrachtet wurde, während dem Ueberschufs von Kohle nicht flüchtiges Chlorwasium beigemengt blieb, welches davon mittelst Wasser getrennt wurde. Bahr hat dann hieraus das Oxyd im reinen Zustand dargestellt.

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft dieses Oxyds ist die folgende : Bei der Behandlung mit concentrirter Salpeter-

säure scheint es sich darin nicht vollständig aufzulösen, aber in dem Mafse, als die Flüssigkeit sich dem Eintrocknen mehr und mehr nähert, wird sie immer dunkler lilafarbig, um schliefslich eine gummiartige, rissige, dunkel-braunrothe Masse zu geben. Behandelt man diese Masse wieder mit Wasser, so bildet sie eine im durchgehenden Lichte weifse opalisirende, im zurückgeworfenen Lichte hellbraune Lösung. *Diefs ist ein basisches Salz, in welchem der Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure sofort einen reichlichen weifsen Niederschlag hervorbringt, welcher bei dem Trocknen gelb wird und in reinem Wasser löslich ist.*

Die characteristischen Eigenschaften des Wasiums sind also, dafs es bildet :

1) ein fixes wasserfreies Chlorid;
2) ein rothbraunes Oxyd, welches nach dem Glühen nur in Schwefelsäure löslich ist;
3) ein basisches salpetersaures Salz, welches aus seiner wässerigen Lösung durch Salpetersäure ausgefällt wird;
4) Salze, welche durch unterschwefligsaures Natron gefällt werden.

Die Chemiker wissen seit langer Zeit, dafs die beiden ersten unter diesen Eigenschaften dem Cerium angehören *); ich will jetzt zeigen, dafs auch die beiden letzten ihm beizulegen sind.

Marignac hat mich mit einem salpetersauren Ceroxydoxydulsalz bekannt gemacht, welches er vor etwa 15 Jahren entdeckt hat und das alle die von Bahr für das entsprechende Wasiumsalz angegebenen Eigenschaften besitzt. Ueberläfst man seine wässerige Lösung der freiwilligen Verdunstung, so trocknet sie zu einer harzigen, tiefrothen, nach allen

*) Allerdings ist das *reine* Ceroxydoxydul blafsgelb, aber bei einem auch nur geringen Didymgehalt geht die Farbe in Ziegelroth über.

Richtungen von Rissen durchzogenen, vollständig löslichen aber nicht zerfliefslichen Masse ein; war diese Verbindung mittelst Salpetersäure niedergeschlagen, so zeigt sie nach dem Austrocknen ein etwas verschiedenes Ansehen und bildet dann ein grobes blafsgelbes Pulver.

Unter Befolgung der von Marignac gemachten Angaben konnte ich leicht dieses Salz in diesen beiden Zuständen darstellen. Reines Ceroxyd wird nach dem Glühen durch Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, aber wenn es Didym enthält und durch Zersetzung des oxalsauren Ceroxyduls dargestellt ist, bildet sich die Verbindung ziemlich leicht. Ich habe defshalb ein aus Cerit gewonnenes, von Didym unvollständig gereinigtes und in der angegebenen Weise dargestelltes Oxyd angewendet; seine Menge konnte etwa 30 Grm. betragen. Nach dem Eindampfen der Lösung in Salpetersäure auf dem Sandbad und dem Beseitigen des Ueberschusses der letzteren mittelst Wasser blieb ein reichlicher hellchocoladefarbener Absatz, welcher in destillirtem Wasser wieder aufgelöst wurde; auf dem Filter blieb eine kleine Menge nicht angegriffenes Oxyd. Bei einer anderen Operation, welche ganz übereinstimmende Resultate gab, hatte ich 10 Grm. aus Gadolinit gewonnenes Ceroxyd angewendet.

Salpetersäure, unterschwefligsaures Natron und schwefelsaures Kali bringen in der Lösung dieses salpetersauren Salzes Niederschläge hervor, unter welchen der letzte in heifsem Wasser nur sehr unvollständig löslich ist.

Indem Bahr in der oben angegebenen Weise ein Gemenge der geglühten Basen mit Schwefelsäure vereinigte, erhielt er ein Product, in welchem mindestens ein Theil des Ceriums sich in dem Zustande des Oxyds Ce_3O_4 befinden mufste, was seine Fällung durch unterschwefligsaures Natron erklärt; eine kleine Menge Didym kann sehr wohl gleichzeitig mit niedergerissen worden sein.

Das Ganze der Thatsachen, welche ich hier angeführt habe und welchen man leicht noch mehrere andere Betrachtungen zur Unterstützung hinzufügen könnte, scheint mir genügenden Grund dafür abzugeben, das Wasium als identisch mit dem Cerium zu betrachten.

Jedenfalls aber hat Bahr's Arbeit eine merkwürdige Anomalie kennen gelehrt: die Existenz eines basischen salpetersauren Salzes, welches bei Anwesenheit einer selbst nur geringen Menge Salpetersäure unlöslich in Wasser wird.

Nachschrift. — 70 Grm. von Cerium ganz freier Yttererde ergaben mir keine Spur von s. g. Wasiumverbindungen; ich konnte daraus nur noch Erbin- und Terbinerde abscheiden, auf welche ich in einer späteren Mittheilung zurück zu kommen hoffe.

Ueber die Nichtidentität von Isomalsäure und Diglycolsäure;

von Dr. *Hermann Kaemmerer.*

In einer vorläufigen Mittheilung *) kündigte ich die Existenz einer neuen Säure an, die ich, weil sie mit der Aepfelsäure isomer ist, Isomalsäure genannt habe. Da es mir bis jetzt nicht gelungen ist, ihre Entstehungsweise oder ihren Ursprung mit Sicherheit zu ermitteln, und mir das Material zu ihrer Gewinnung sehr spärlich zugemessen war, so hielt ich die ausführliche Mittheilung meiner Untersuchungen noch zurück, bis dieselben zu einem befriedigendem Abschlufs gelangt sein würde.

Weil nun von Herrn Friedel **) und neuerdings wieder von Herrn Prof. Heintz ***) die Vermuthung ausgesprochen

*) Journal für pract. Chemie LXXXVIII, 321.

**) Bull. de la société chimique 1863, p. 371.

***) Diese Annalen CXXX, 257.

wurde, die Isomalsäure möchte identisch mit der Diglycolsäure sein, und die Entscheidung dieser Frage für die Discussion der Theorieen über Isomerie nicht ohne Wichtigkeit ist, welche gerade für die Aepfelsäure durch die geistreichen Arbeiten Kekulé's und die Entdeckung der Diglycolsäure besonders rege wurde, erlaube ich mir in Kürze die Momente aufzuzählen, welche beide Säuren als vollkommen verschieden erscheinen lassen.

Während die Diglycolsäure in *rhombischen Prismen* mit einem Molecul Wasser krystallisirt und dieses bei längerem Stehen an der Luft verliert, wodurch die Krystalle trübe und undurchsichtig werden*), krystallisirt die Isomalsäure in *klinorhombischen Combinationen*, ähnlich wie Augit; diese Krystalle enthalten kein Krystallwasser, sondern besitzen die Zusammensetzung $\mathrm{C_4H_6O_5}$, sie werden beim Stehen an der Luft selbst nach Monaten nicht undurchsichtig, zuweilen aber oberflächlich feucht und spiegeln dann nur unvollkommen, was ihre Messung, die Herr Prof. Carius auszuführen die Güte hatte, beträchtlich erschwerte.

Herr Prof. Heintz sagt**), die „*concentrirte Lösung der Diglycolsäure werde durch Kalkwasser in keiner Weise gefällt*". Gerade entgegengesetzt verhält sich aber die Isomalsäure. Sie giebt beim Neutralisiren mit Kalkwasser in der Wärme einen weifsen, zuerst völlig amorphen Niederschlag, der erst bei lang fortgesetztem Erhitzen mit Wasser in kleinen (mikroscopischen) zugespitzten rhombischen Täfelchen von der Zusammensetzung $\mathrm{C_4H_4Ca_2O_5 + H_2O}$ krystallisirt. Dieses Salz ist sowohl in kochendem wie in kaltem Wasser fast absolut unlöslich, während das diglycolsaure Calcium nach Wurtz†)

*) Heintz, Pogg. Ann. CXV, 281.

**) A. a. O. S. 284.

†) Diese Annalen CXVII, 136.

in siedendem Wasser nicht sehr schwerlöslich ist und aus seiner heifs gesättigten Lösung in *langen glänzenden Nadeln* erhalten wird, die *6 Molecule Krystallwasser* einschliefsen.

Die Versuche, ein saures Kaliumsalz der Isomalsäure genau nach derselben Weise zu erhalten, nach welcher Wurtz und Heintz das saure diglycolsaure Kalium darstellten, gaben ein auf dem Wasserbade zu einem Syrup eintrocknendes Product, das in jedem Verhältnisse in Wasser löslich, aber nicht zerfliefslich ist, sondern nach Monaten, an der Luft stehend, Spuren von Krystallisation zeigt.

Während das saure diglycolsaure Ammonium *wasserfrei* und *tafelförmig* krystallisirt, erscheint das saure isomalsaure Ammonium mit 2 Mol. Krystallwasser verbunden in strahlig vereinigten langen Spiefsen.

Das Baryum- und das Bleisalz der Diglycolsäure sind *krystallinische* Niederschläge; an den entsprechenden Salzen der Isomalsäure dagegen konnte unter dem Mikroscope keine Spur einer krystallinischen Structur ermittelt werden.

Die Isomalsäure schmilzt wie die Diglycolsäure bei 144°, allein sie hat nach dem Schmelzen ihre Krystallisationsfähigkeit verloren, die Diglycolsäure hingegen „*erstarrt beim Erkalten theils strahlig, theils blätterig krystallinisch*" *). Die geschmolzene Isomalsäure bildet eine äufserst zähe Masse, welche auch beim Eindampfen mit Wasser nicht wieder krystallisirt und die Eigenschaft besitzt, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, die der Isomalsäure vorher völlig abging. Erhitzt man dieselbe im Oelbade weiter, so beginnt sie zwischen 170 und 180° C. zu sieden und noch unter 200° geht gleichzeitig mit Wasser ein schwach gelbgefärbtes Oel über, das in der Vorlage untersinkt, nach mehreren Stunden wieder verschwindet, während sich eine reiche Krystallisation von grofsen wasserhellen Tafeln bildet. Diese Krystalle characterisiren sich durch ihre Formen und Reactionen als eine von der Isomalsäure wie von der aus dem Isofumarylchloride durch Zersetzen mit Wasser erhaltenen Isomaleïnsäure verschiedene Säure.

Während Herr Prof. Heintz so glücklich war, aus dem Destillate des sauren Ammoniumsalzes der Diglycolsäure nicht weniger als drei wohlcharacterisirte stickstoffhaltige Derivate zu isoliren **), erleidet das isomalsaure Ammonium schon bei circa 120° C. eine tiefgehende Zersetzung und Verkohlung. Auch nach keiner der anderen bekannten Methoden konnte ich bisher ein Amidoderivat der Isomalsäure erhalten.

*) Heintz, a. a. O. S. 284.

**) Diese Annalen CXXVIII, 129 ff.

Wahrscheinlich werden sich noch weitere Verschiedenheiten in dem Verhalten der beiden Säuren aufstellen lassen, wenn das Verhalten der Diglycolsäure oder ihrer Alkalisalze zu den Chlorüren des Phosphors studirt sein wird.

Nachdem ich nun zur Genüge die Nichtidentität der beiden isomeren Säuren in dem Vorstehenden bewiesen zu haben glaube, will ich noch bemerken, dafs meine Versuche ergeben haben, die Isomalsäure könne nicht wohl durch Oxydation von Zuckerarten mittelst Salpetersäure entstanden sein, sondern finde sich wahrscheinlich bereits fertig gebildet in dem Safte der Citronen. Herr Prof. Jolly hatte die Güte, die optische Prüfung der Säure auszuführen und fand dieselbe *unwirksam* auf den polarisirten Lichtstrahl.

Vorläufige Anzeige über das specifische Volum des bivalenten Kohlenstoffs in flüssigen Verbindungen;

von *H. L. Buff.*

Ausgehend von der Vorstellung, dafs in den Aldehyden ein Atom bivalenter Kohlenstoff enthalten sei und dafs das Cyan aus monovalentem Stickstoff und bivalentem Kohlenstoff bestehe, wurde ich durch die bekannten spec. Volume dieser Verbindungen veranlafst, einige Kohlenwasserstoffe in Beziehung auf ihr spec. Volum zu untersuchen. Es sind die Homologen des Aethylens und Acetylens, welche nach meiner Ansicht ebenfalls bivalenten Kohlenstoff enthalten.

Das Ergebnifs meiner Untersuchung ist, dafs in der That der bivalente Kohlenstoff eine gröfsere Raumerfüllung zeigt als der quadrivalente.

Die nähere Begründung dieses Ergebnisses und eine sich daran anknüpfende Darlegung der Bedeutung des Gesetzes der multiplen Portionen für die organische Chemie behalte ich mir für eine ausführlichere Mittheilung vor.

Göttingen, im Juli 1864.

Ausgegeben den 19. August 1864.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Einladung

zu der

39. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

Nachdem durch Beschlufs der im vorigen Jahre in Stettin vereinigten deutschen Naturforscher und Aerzte die Stadt **Giefsen** zum Sitze der 39. Versammlung erwählt ist, erlauben sich die Unterzeichneten hiermit bekannt zu machen, dafs sie die Dauer derselben auf die Woche vom Sonnabend den 17. bis Freitag den 23. September d. J. festgesetzt haben. Sie verbinden mit dieser Anzeige die ergebene Bitte, dafs es den Naturforschern und Aerzten unseres deutschen Vaterlandes und den Freunden der Naturwissenschaften gefallen möge, sie recht zahlreich mit ihrem Besuche zu beehren. Durch die Liberalität der Giefsener Einwohner sind sie in den Stand gesetzt, den Theilnehmern der Versammlung eine gastliche Aufnahme zu bereiten, wie sie denn auch sonst in jeder Weise nach Kräften für die Förderung der geselligen und wissenschaftlichen Zwecke der Versammlung Sorge getragen haben.

Eine grofse Anzahl deutscher Eisenbahndirectionen hat den Besuch unserer Versammlung durch Verwilligung freier oder ermäfsigter Rückfahrt erleichtert, den Genufs dieser Vergünstigung aber von dem Besitze einer Legitimationskarte abhängig gemacht, die bereits auf der Herreise producirt werden mufs. Da diese Legitimationskarten nur von den Geschäftsführern zu beziehen sind und nur auf eine vorher ergangene Anmeldung ausgestellt werden, so liegt es im eigenen Interesse der Theilnehmer, uns von dem beabsichtigten Besuche rechtzeitig in Kenntnifs zu setzen. Die Verhältnisse unserer Stadt und unserer Versammlung machen eine frühzeitige Anmeldung auch noch aus anderen Gründen wünschenswerth.

Auch aufserdeutsche Gäste werden sehr willkommen sein.

Giefsen, den 15. Juli 1864.

Prof. Dr. A. Wernher. Erster Geschäftsführer. **Prof. Dr. Rud. Leuckart.** Zweiter Geschäftsführer. **B. Vogt.** Bürgermeister.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXXXII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1864.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LVI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1 8 6 4.

Inhaltsanzeige des CXXXII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Aethyldiglycolamidsäure und einige Verbindungen des Aethylglycocolls (der Aethylglycolamidsäure);

von *W. Heintz.*

In meiner Arbeit über die drei absolut isomeren Körper Aethylglycolamid, Aethylglycocoll und Aethoxacetamid (diese Annalen CXXIX, 27) habe ich die Existenz einiger wohl characterisirter Verbindungen des Aethylglycocolls nachgewiesen, ohne dieselben jedoch einer genaueren Untersuchung unterworfen zu haben. Ich habe mich jetzt bemüht, diese Lücke in unserer Kenntnifs jenes Körpers auszufüllen. Gleichzeitig aber ist es mir gelungen, unter den Zersetzungsproducten der Monochloressigsäure durch Aethylamin die Aethyldiglycolamidsäure aufzufinden.

In obigem Aufsatz erwähnte ich S. 36 zweier Producte der Einwirkung jener beiden Körper, deren Untersuchung ich damals wegen des Umzugs des chemischen Instituts nicht beendigen konnte. Das eine war der Theil des wässerigen Auszugs der mit Bleioxydhydrat abgedampften, längere Zeit gekochten Mischung von Aethylamin und Monochloressigsäure, aus welchem das damals untersuchte Aethylglycocoll abgeschieden worden war, das andere die in Wasser nicht lös-

liche Bleiverbindung. Aus einer kleinen Menge der letzteren war, wie es dort angegeben ist, durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff, Neutralisiren mit Kalk, Eindunsten und Extrahiren mit absolutem Alkohol ein in letzterem unlösliches Kalksalz dargestellt worden, und dieses Kalksalz lieferte mit Oxalsäure genau zersetzt eine saure Flüssigkeit, die nach Behandlung mit Kupferoxydhydrat eine blaue Lösung gab, bei deren Verdunstung im Wasserbade bis zur Trockne ein blaues Salz rückständig blieb, welches sich unter dem Mikroscop als aus kleinen rechtwinkeligen Tafeln bestehend erwies. Verdunstete seine Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, so bildete sich allmälig in der Flüssigkeit ein hellblauer Niederschlag, der unter dem Mikroscop keine deutliche Krystallisation bemerken liefs. Die Menge dieses Kupfersalzes war zu gering, um eine genauere Untersuchung desselben zu erlauben, und die Hauptmasse des Bleisalzes war leider bei dem Umzuge des chemischen Instituts verloren gegangen.

Defshalb mufste der Versuch der Zersetzung der Monochloressigsäure durch Aethylamin noch einmal wiederholt werden. Ich erwähne diefs, weil ich bei dieser Wiederholung desselben einige abweichende Erscheinungen beobachtet habe, die vielleicht dadurch veranlafst worden sind, dafs die Mengenverhältnisse des hierbei angewendeten Aethylamins und der Monochloressigsäure andere waren, als im ersten Falle.

Es wurde nämlich diefsmal die Hälfte des anzuwendenden Aethylamins mit Monochloressigsäure gesättigt, dann die andere Hälfte hinzugethan und nun unter stetem Zurückdestilliren des übergegangenen Aethylamins wie bei dem ersten Versuch zwölf Stunden gekocht. Darauf ward das gebundene Aethylamin durch Eindampfen mit Bleioxydhydrat ausgetrieben und der Rückstand mit Wasser ausgekocht,

wobei *A.* eine wässerige Lösung und *B.* ein unlösliches Bleisalz resultirte.

A. Die klare wässerige Lösung ward im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Es blieb eine kleine Menge einer festen Substanz zurück, welche mit Alkohol gewaschen ein fast weifses Salz darstellte, aus dem durch Schwefelwasserstoff die *Aethyldiglycolamidsäure* abgeschieden und durch Umkrystallisation aus der wässerigen Lösung rein dargestellt werden konnte. Diese Säure diente zu der weiter unten angeführten Analyse.

Aus der alkoholischen Lösung der von diesem Bleisalz getrennten Flüssigkeit gelang es nicht, Aethylglycocoll in Krystallen abzuscheiden, selbst nachdem das noch in Lösung befindliche Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt war. Ich vereinigte defshalb diese Lösung mit der analogen Lösung von dem ersten Darstellungsversuch des Aethylglycocolls, entfernte durch Silberoxyd eine Spur noch vorhandenen Chlors, fällte mit Schwefelwasserstoff und übersättigte die längere Zeit erhitzte Flüssigkeit mit Baryt. Durch Kohlensäure ward dann der Barytüberschufs entfernt.

Aus der Lösung wurde darauf die Baryterde durch schwefelsaures Kupferoxyd genau ausgefällt und die Flüssigkeit sofort mit Kupferoxydhydrat im Ueberschufs gekocht. Die filtrirte Lösung war aufserordentlich tief dunkelblau. Sie ward auf ein geringes Volum gebracht und mit Alkohol und Aether versetzt, wodurch ein starker blauer krystallinischer Niederschlag entstand, der mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen werden konnte. Durch nochmaliges Eindampfen der alkoholisch-ätherischen Lösung gelang es, noch eine kleine Menge desselben Körpers zu gewinnen. Derselbe war Aethylglycocollkupfer, welches durch Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung leicht gereinigt werden konnte. Er hat zu der weiter unten angegebenen Analyse, sowie zur Darstellung

der anderen Verbindungen des Aethylglycocolls gedient, welche dort beschrieben sind. Das reine Aethylglycocoll läſst sich nämlich daraus leicht durch Schwefelwasserstoff darstellen. Nur ist es nöthig die Lösung, während Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet wird, längere Zeit zu kochen, weil sonst das gebildete Schwefelkupfer mit durch das Filtrum gehen würde.

Die von dem Aethylglycocollkupfer getrennte Lösung trocknete zu einer grünen syrupartigen Masse ein, welche durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und verdunstet weder aus der wässerigen noch aus der alkoholischen Lösung in Krystallgestalt abgeschieden werden konnte. Eben so verhielt sich die daraus erzeugte Zink- und Barytverbindung. Beide gaben in alkoholischer Lösung durch Aether einen syrupartigen Niederschlag. Die Lösung des Barytsalzes gab mit Quecksilberchlorid nur eine unbedeutende Trübung, dagegen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul sofort einen starken Niederschlag, der aber dunkelgrau war. Silberlösung erzeugte keinen Niederschlag. Auch als die von Baryt befreite, zum Syrup eingedampfte Substanz mit einer concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid übergossen wurde, entstand nur eine geringe Trübung, Krystalle bildeten sich nicht. Auch war der beim Eindunsten mit Salzsäure und Platinchlorid bleibende Rückstand vollkommen löslich in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Genug, es gelang mir in keiner Weise, aus dieser noch einige Gramme betragenden Masse eine krystallisirbare Verbindung abzuscheiden.

B. Der unlösliche Bleiniederschlag wurde lange Zeit mit Wasser und einem geringen Ueberschuſs an Schwefelsäure unter stetem Umrühren erhitzt, und die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Filtrat wurde durch Barytwasser die Schwefelsäure genau ausgefällt und die Flüssigkeit nun mit Kalkmilch genau gesättigt. Hierbei fiel eine

kleine Menge oxalsauren Kalks nieder, welche ohne Zweifel von einer kleinen Menge Dichloressigsäure herrührte, die der Monochloressigsäure beigemengt war.

Die wässerige Lösung wurde verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Die nicht bedeutende Menge des darin Unlöslichen löste sich wieder in Wasser, und nachdem aus dieser Lösung mit Silberoxyd eine kleine Menge Chlor, mit Schwefelwasserstoff das gelöste Silberoxyd, und mit Oxalsäure genau die Kalkerde ausgefällt war, war eine saure Flüssigkeit entstanden, welche beim Eindunsten nur schwierig einige Krystalle absetzte. Ich kochte sie daher mit Kupferoxydhydrat, filtrirte und dampfte die schön blaue Lösung im Wasserbade zur Trockne ein. Es blieb eine nur unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinende Substanz zurück, die kleine blaue rechtwinkelige Tafeln bildete und sich ganz so verhielt, wie das auf ähnliche Weise aus einer Probe des bei dem ersten Versuch erhaltenen unlöslichen Bleisalzes gewonnene Kupfersalz.

Es erwies sich durch die Analyse, welche weiter unten angeführt ist, als äthyldiglycolamidsaures Kupfer. Es wurde vorher durch Waschen mit Wasser und Auspressen gereinigt. Durch Schwefelwasserstoff kann daraus sehr leicht die reine Aethyldiglycolamidsäure gewonnen werden.

Die von dem im Alkohol unlöslichen Kalksalz getrennte Flüssigkeit zersetzte ich durch Schwefelsäure und Alkohol, schied durch Barytwasser aus dem Filtrat die Schwefelsäure genau ab und überliefs die im Wasserbade auf ein kleines Volum gebrachte Flüssigkeit der Verdunstung neben Aetzkalk und Schwefelsäure. Es hinterblieb eine braune extractartige Masse, die in Alkohol bis auf eine Spur schwefelsauren Kalks, dem ebenfalls nur eine Spur organischer Substanz anhaftete, auflöslich war. Sie ward mit Kupferoxydhydrat gekocht, wodurch eine tiefgrüne Lösung entstand, die beim Verdunsten

im Wasserbade in einer blaugrünen Flüssigkeit kleine mikroscopische, blaugefärbte rechtwinkelige Täfelchen hinterliefs. Aus jener Flüssigkeit schied sich beim Erkalten ein körniger Bodensatz aus, der sich auf Zusatz von Alkohol noch bedeutend vermehrte. Dieser Niederschlag ward mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand bestand ganz aus kleinen blauen rechtwinkeligen Täfelchen. Diese Substanz war nichts anderes als äthyldiglycolamidsaures Kupfer.

Die tiefgrüne alkoholische Lösung ward auf Zusatz von Aether getrübt, allein die Menge des Niederschlags, wie überhaupt die ganze Menge des in Alkohol Gelösten war so gering, dafs es nicht weiter untersucht werden konnte, zumal da noch merkliche Mengen Kupferchlorid darin enthalten waren.

Die Aethyldiglycolamidsäure bildet farb- und geruchlose, intensiv aber nicht unangenehm sauer schmeckende und eben so reagirende, meist nur kurze rhombische Prismen mit einem Winkel von 100° bis 100°30′. — Die Enden derselben werden von einem Octaëder gebildet, das schief auf die Prismenflächen aufgesetzt ist, und dessen gegenüberliegende Flächen ungefähr einen Winkel von 90° mit einander bilden. Die Form der Krystalle giebt Fig. 1 auf Tafel I wieder. Ich habe jedoch nur das eine Ende der Krystalle ausgebildet gesehen. Oft ist eine, wie es scheint, gerade auf die stumpfe Seitenkante aufgesetzte schiefe Endfläche an Stelle dieser Octaëderflächen getreten. Zuweilen kommen auch zu Zwillingen vereinigte Krystalle vor, in denen die letztere Fläche der beiden Krystalle den einspringenden Winkel macht.

Genauere Messungen der Krystalle konnte ich noch nicht ausführen, da bei der kleinen, nicht ganz 1 Grm. betragenden mir zu Gebote stehenden Quantität dieser Substanz, trotz der

ausgezeichneten Krystallisirbarkeit derselben, es nicht möglich war, genügend gut ausgebildete Krystalle zu erzielen.

In Wasser ist die Aethyldiglycolamidsäure sehr löslich. Man kann die Lösung bis zur dünnen Syrupdicke eindampfen, ohne dafs sich Krystalle derselben bilden. Läfst man aber die so concentrirte Lösung an der Luft weiter verdunsten, so bilden sich schöne Krystalle, die vollständig luftbeständig sind.

In Alkohol löst sie sich in der Wärme in geringer Menge auf. Beim Erkalten der heifsen Lösung habe ich keine Krystalle entstehen sehen. Bei der freiwilligen Verdunstung an der Luft hinterläfst diese Lösung nur eine kleine Menge der Säure in Form eines Syrups, der zuletzt krystallinisch wird.

In Aether ist die Aethyldiglycolamidsäure unlöslich. Sie enthält kein Krystallwasser. In höherer Temperatur schmilzt sie unter gleichzeitiger Bräunung und unter Blasenwerfen. Zuletzt hinterläfst sie eine leicht verbrennliche Kohle. Im Rohr erhitzt entwickelt sie stark ammoniakalisch riechende Dämpfe, die sich anfänglich zu einer farblosen, zuletzt zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit verdichten, die im Wasser mit geringer Trübung löslich ist.

Die Elementaranalyse der bei 110° C. getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen :

I. 0,218 Grm. derselben gaben 0,3554 Grm. Kohlensäure und 0,1352 Grm. Wasser.

II. 0,2397 Grm. lieferten 0,1470 Grm. Platin.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	44,46	44,72	6 C
Wasserstoff	6,89	6,83	11 H
Stickstoff	8,72	8,70	1 N
Sauerstoff	39,93	39,75	4 O
	100,00	100,00.	

Demnach gebührt diesem Körper die Formel :

$$C^6H^{11}NO^4 \text{ oder } N\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ \left.\begin{array}{l} C^2H^2O \\ C^2H^2O \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O. \end{array}\right.$$

Die letztere Formel lehrt, dafs diese Säure die *Aethyldiglycolamidsäure* ist, welche zweibasisch sein mufs. Dafs diefs wirklich der Fall ist, ergiebt die Analyse des Kupfersalzes derselben.

Aethyldiglycolamidsaures Kupfer. — Diese Verbindung entsteht, wenn man die freie Säure mit überschüssigem Kupferoxydhydrat kocht und das Filtrat im Wasserbade eindampft. Das blaue, in mikroscopischen quadratischen Täfelchen krystallisirte Salz löst sich schwer in Wasser, noch schwerer in Alkohol auf. Durch Abkühlen der heifsen concentrirten wässerigen Lösung setzt es sich in Form kleiner amorpher Körnchen ab.

0,2311 Grm. dieser Substanz verloren bei 110° kaum Spuren Wasser und lieferten im Schiffchen mit Hülfe von Kupferoxyd, Sauerstoff und Luft analysirt 0,2722 Grm. Kohlensäure, 0,0859 Grm. Wasser und 0,0825 Grm. Kupferoxyd.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	32,12	32,39	6 C
Wasserstoff	4,13	4,05	9 H
Stickstoff	—	6,30	1 N
Sauerstoff	—	28,79	4 O
Kupfer	28,49	28,47	2 Cu
		100,00.	

Die Formel des *äthyldiglycolamidsauren Kupfers* ist demnach :

$$N\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ \left.\begin{array}{l} C^2H^2O \\ Cu \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} C^2H^2O \\ Cu \end{array}\right\} O. \end{array}\right.$$

Dieses Kupfersalz benutzte ich zu einigen Reactionsversuchen. Da dasselbe aber schwer löslich ist, so konnten nur diejenigen Reagentien Niederschläge hervorbringen, durch welche äthyldiglycolamidsaure Salze entstehen, die noch schwerer löslich sind, als das Kupfersalz. Defshalb gaben Kalk-, Baryt-, Magnesiasalze, schwefelsaures Zinkoxyd, essigsaures Bleioxyd, sowohl neutrales als basisches, salpetersaures Silberoxyd keinen Niederschlag, letzteres auch nicht auf Zusatz von Ammoniak. Dagegen entstanden durch Zinnchlorid und durch salpetersaures Quecksilberoxydul weifse Niederschläge. Ersterer war vollkommen amorph und verstärkte sich durch Kochen, letzterer bildete undeutliche krystallinische Körner, die im warmen Wasser in unbedeutender Menge löslich waren, denn die warme filtrirte Flüssigkeit schied beim Erkalten dieselben undeutlich krystallinischen Körner aus. Ward dieses Filtrat aber gekocht, so trübte es sich und der entstandene Bodensatz bestand aus sehr kleinen quadratischen Täfelchen.

Das *salzsaure Aethylglycocoll* entsteht sehr leicht, wenn man Aethylglycocoll in Salzsäure löst und die Lösung im Wasserbade eindunstet, bis der Rückstand nicht mehr nach Salzsäure riecht. Dieser Rückstand ist sehr leicht in Wasser löslich, weniger leicht in kaltem absolutem Alkohol. Kochender Alkohol löst es reichlich. Beim Erkalten der concentrirten Lösung erstarrt dieselbe. Auch aus der verdünnten heifsen alkoholischen Lösung schiefst es nur in kleinen Krystallen an. Dagegen entstehen durch freiwilliges Verdunsten der wässerigen Lösung grofse Krystalle, welche meistens tafelförmig sind. Sie erscheinen dann als rechtwinkelige Tafeln mit abgestumpften Ecken. Ihre Form ist aus Fig. 2 auf Tafel I ersichtlich. Sie sind gerade rhombische Prismen mit starker Abstumpfung der scharfen Kante, einem gerade auf

diese Abstumpfungsfläche aufgesetzten Flächenpaar und einem anderen ebenfalls gerade auf die stumpfe Seitenkante aufgesetzten Flächenpaar. Die gemessenen Winkel sind :

$s : s = 73^{0}20'$
$b : s = 126^{0}40'$
$d : d = 83^{0}20'$
$l : l = 45^{0}40'$
$b : l = 112^{0}50'$.

Die wässerige Lösung des salzsauren Aethylglycocolls reagirt stark sauer, und der Geschmack der Krystalle ist ebenfalls stark sauer. Erhitzt man sie, so schmelzen sie um 180° C. herum zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit, die bei stärkerer Hitze Dämpfe ausstöfst, ohne dafs sie sich dabei färbt. Erhitzt man so stark, dafs Kochen eintritt, dann erfolgt Bräunung und Kohle bleibt zurück. Erhält man die Hitze so niedrig, dafs sich gar keine Blasen in der Flüssigkeit bilden, aber doch so hoch, dafs Dämpfe entweichen, so kann man vollkommene Verflüchtigung erzielen, ohne dafs Kohle zurückbleibt. Erhitzt man die Substanz in einem Rohr lange Zeit auf circa 200° C., so sublimirt sie langsam in Form kleiner Krystalle, die die Gestalt der aus Wasser krystallisirten Verbindung zu besitzen scheinen, der Rückstand bräunt sich aber. Läfst man das geschmolzene salzsaure Aethylglycocoll erkalten, so erstarrt es zu einer nur sehr undeutlich krystallinischen, trüben Masse.

Diese Substanz enthält kein Krystallwasser; doch schliefst sie zwischen den Krystalllamellen eine merkliche Menge Wasser ein. Denn pulvert man die Krystalle, so erscheinen sie entschieden feucht; auch verlieren sie, bei 110° C. getrocknet, fast 1 pC. an Gewicht. Zur Feststellung der Zusammensetzung derselben habe ich eine Chlorbestimmung ausgeführt :

0,217 Grm. der bei 110° C. getrockneten Substanz lieferten 0,2211 Grm. Chlorsilber, entsprechend 25,19 pC. Chlor.

Die Formel : $N\left[C^2H^5, \begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\Big\}O, H^2\right]\Big\}$ verlangt 25,45 pC.
$\qquad\qquad\qquad\qquad Cl$

Aethylglycocollplatinchlorid entsteht, wie in meiner früheren Arbeit angegeben, wenn die Lösung von Aethylglycocoll in Salzsäure mit Platinchlorid im Ueberschufs versetzt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen wird. Löst man das so gewonnene orangegefärbte Krystallpulver in Wasser und läfst die Lösung langsam an der Luft verdunsten, so entstehen grofse, ebenfalls orangerothe, durchsichtige Krystalle, deren Oberfläche an der Luft bald matt und zuletzt ganz undurchsichtig wird. Defshalb lassen sich die Winkel derselben nicht gut mit Hülfe des Reflexionsgoniometers messen. Ihre Form ist ein rhombisches Prisma von circa 64° mit auf der scharfen, häufig und zwar gerade abgestumpften Prismenkante mit einem Winkel von circa 110° gerade aufgesetzter schiefer Endfläche. Aufserdem finden sich ein Paar seitlicher Zuschärfungsflächen, die über der schiefen Endfläche mit einander einen Winkel von etwa 76° machen und oft so stark entwickelt sind, dafs die in der stumpfen Prismenkante liegenden Ecken derselben sich berühren. Dann nimmt der Krystall das Ansehen eines stumpfen Rhombenoctaëders an. Die schiefe Endfläche und die Abstumpfung der scharfen Säulenkante waren immer nur in einer Fläche deutlich. Die gewöhnlichste Form dieser Krystalle giebt Fig. 3 auf Tafel I wieder. Bei 100° C. verlieren dieselben Wasser, aber schon bei 120° C. werden sie da zersetzt, wo sie den Platintiegel, in dem sie der Hitze ausgesetzt werden, berühren. In Wasser lösen sie sich sehr leicht zu einer orangegelben Flüssigkeit, weniger leicht in Alkohol, und in Aether sind sie ganz unlöslich.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung dieser Verbindung habe ich eine Wasser- und eine Platinbestimmung ausgeführt. Die dazu verwendeten Krystalle waren an der Oberfläche schon trübe geworden, daher war die gefundene Wassermenge um ein Unbedeutendes unter der berechneten.

0,2832 Grm. verloren bei 110° C. 0,0401 Grm. Wasser und hinterliefsen geglüht 0,0776 Grm. Platin.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Aethylglycocollplatinchlorids :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	—	13,22	4 C
Wasserstoff	—	2,75	10 H
Stickstoff	—	3,86	1 N
Sauerstoff	—	8,81	2 Θ
Platin	27,40	27,16	1 Pt
Chlor	—	29,33	3 Cl
Wasser	14,16	14,87	$3\ H^2\Theta$
		100,00.	

Aethylglycocollquecksilberchlorid. — Der Niederschlag, welcher bei Einwirkung von festem Sarkosin (Methylglycocoll) auf eine concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid entsteht, ist meines Wissens noch nicht näher untersucht. Ich hielt es daher für interessant, die Zusammensetzung der entsprechenden Aethylglycocollverbindung näher zu ermitteln. Man durfte erwarten, dafs sie dem Kreatininchlorzink analog durch die Formel :

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ \left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ Hg \end{matrix}\right\}\Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

auszudrücken sein würde. Indessen nehmen die organischen Basen in der Regel mehr Quecksilberchlorid, als ein Atom auf, und so konnte auch das Aethylglycocoll diese Eigenschaft besitzen.

Zur Darstellung dieser Verbindung bereitete ich eine concentrirte Lösung von 2,14 Grm. Quecksilberchlorid und brachte in dieselbe, nachdem sie zum Kochen erhitzt war, 1,63 Grm. reinen Aethylglycocolls. Der gebildete krystallinische Niederschlag wurde nur scharf ausgepreſst und an der Luft getrocknet. Er wog nur 2,25 Grm. Ich glaubte deſshalb durch Abdampfen der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit mehr der Verbindung erhalten zu können. Allein dabei blieb eine syrupartige, durch einen weiſsen Niederschlag trübe Flüssigkeit zurück. Die Vermuthung, Aethylglycocoll möchte der Hauptbestandtheil dieser Flüssigkeit sein, bestätigte sich dadurch, daſs nach Zusatz von einer concentrirten, 2 Grm. des Salzes enthaltenden Quecksilberchloridlösung zu diesem Rückstande von Neuem ein Niederschlag entstand, der ganz dieselben Eigenschaften besaſs, wie der zuerst gebildete. Hieraus ergiebt sich, daſs in dieser Verbindung auf ein Atom Aethylglycocoll mehr als ein Atom Quecksilberchlorid enthalten ist. Um alles Aethylglycocoll in die Verbindung überzuführen, bedurfte ich nahezu vier Atome Quecksilberchlorid.

Der gebildete Niederschlag löst sich in heiſsem Wasser in ziemlicher Menge auf und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in kleinen farblosen rhombischen Prismen aus, deren Endflächen ebenfalls meist gut ausgebildet sind. Doch sind die Krystalle zu klein, als daſs sie näher untersucht werden könnten. Alkohol, namentlich kochender, löst eine merkliche Menge davon auf, und selbst in Aether sind sie nicht unlöslich.

Bei 100 bis 110° C. nimmt dieser Körper langsam an Gewicht ab und ist dann nicht mehr ganz in Wasser löslich. Selbst verdünnte Salpetersäure löst ihn dann nicht mehr vollkommen auf. Erhitzt man ihn stärker, so schmilzt er unter Blasenwerfen und Bräunung; weiſse, aus Quecksilberchlorid

bestehende Dämpfe erheben sich, während eine kleine Menge Kohle zurückbleibt.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung dieser Substanz wurde sie zwischen 90 und 100° C. getrocknet, wobei sie nicht an Gewicht abnahm. Sie ist wasserfrei. Ich habe mich begnügt, zwei Quecksilber- und zwei Chlorbestimmungen und zwar in der Weise auszuführen, dafs das Quecksilber aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelquecksilber gewogen, der Schwefelwasserstoff durch schwefelsaures Kupferoxyd entfernt und im Filtrat das Chlor als Chlorsilber niedergeschlagen wurde. Die Resultate der Versuche sind :

I. 0,2414 Grm. lieferten 0,1728 Grm. Schwefelquecksilber und 0,2177 Grm. Chlorsilber.

II. 0,2538 Grm. lieferten 0,1824 Grm. Schwefelquecksilber und 0,2245 Grm. Chlorsilber.

	I.	II.	berechnet	
Aethylglycocoll	16,03	16,20	15,96	$C^4H^9NO^2$
Quecksilber	61,68	61,93	62,04	4 Hg
Chlor	22,29	21,87	22,00	4 Cl
	100,00	100,00	100,00.	

Hiernach ist die Formel dieses Körpers :

$$C^4H^9NO^2 + 4\,HgCl.$$

Man kann seine Zusammensetzung, welche ganz der des Coniinquecksilberchlorides entspricht, auch ausdrücken durch :

$$\left.\left.N\begin{cases}C^2H^5 \\ \left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ Hg\end{matrix}\right\}O \\ H \\ H\end{cases}\right\} \atop Cl\right\} + 3\begin{cases}Hg \\ Cl\end{cases}$$

Salzsaures Aethylglycocollquecksilberchlorid. — Erwärmt man das Aethylglycocollquecksilberchlorid mit einer kleinen Menge concentrirter Salzsäure, so löst es sich darin vollkommen auf. Durch gelinde Wärme kann man die überschüssige Salzsäure verdunsten. Löst man den Rückstand in

einer kleinen Menge heifsen Wassers und läfst erkalten, so scheiden sich grofse, aber sehr dünne, farblose Krystallblätter aus. Beim weiteren Verdunsten bilden sich farblose massigere Krystalle, die von einer dickflüssigen Substanz durchtränkt sind. Um diese verschiedenen Körper zu trennen, löste ich die unter der Luftpumpe eingetrocknete Mischung beider in einigen Tropfen absoluten Alkohols, worin sie sehr leicht löslich ist, und fällte die Lösung mit vielem Aether. Der Aether enthält reichlich Quecksilberchlorid, der Niederschlag sammelt sich zu einer farblosen, syrupartigen Flüssigkeit am Boden des Glases an. Um ihn zu reinigen, mufs er mehrfach mit Aether geschüttelt werden.

Beim Verdunsten dieser wässerigen Lösung unter dem Recipienten der Luftpumpe bleibt eine geruch- und farblose syrupartige Masse, welche zuletzt, ohne zu krystallisiren, extractartig wird. Beim Erhitzen über 100° färbt sich dieselbe leicht braun und zersetzt sich; sie mufste daher zur Analyse bei 90 bis 100° C. getrocknet werden, wobei sie aber, wie die Resultate derselben lehren, nicht vollkommen vom Wasser befreit werden kann.

0,3502 Grm., die ganze Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz, lieferten, wie die vorhergehende Verbindung analysirt, 0,1346 Grm. Schwefelquecksilber und 0,3330 Grm. Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung derselben:

	gefunden	berechnet	
Aethylglycocoll	—	34,11	$C^4H^9NO^2$
Wasserstoff	—	0,33	H
Chlor	23,50	23,51	2 Cl
Quecksilber	33,12	33,11	Hg
Wasser	—	8,94	3 HO
		100,00.	

Wenn man den Wassergehalt, welcher doch wohl nur wegen mangelhaften Austrocknens zurückgeblieben war, aufser Betracht läfst, so ist die Verbindung der Formel:

$$\left.\begin{matrix}\left.N\left\{\begin{matrix}C^2H^5 \\ \left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ H\end{matrix}\right\}O \\ H \\ H\end{matrix}\right.\right\} \\ Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}Hg \\ Cl\end{matrix}$$

gemäfs zusammengesetzt und daher als salzsaures Aethylglycocoll-Quecksilberchlorid zu betrachten.

Diese Substanz löst sich im Wasser in jedem Verhältnifs und ist auch in absolutem Alkohol äufserst leicht löslich, in Aether dagegen ist sie unlöslich.

Das Aethylglycocoll-Kupfer (äthylglycolamidsaures Kupfer) krystallisirt beim sehr allmäligen Verdunsten einer concentrirten wässerigen Lösung bei sehr gelinder Wärme in schiefen rhombischen Prismen, deren scharfe Kante meist sehr stark abgestumpft ist, so dafs die Krystalle tafelartiges Aussehen bekommen. Oft sind auch die stumpfen Prismenkanten, jedoch nur wenig, abgestumpft und diese Abstumpfungsfläche ist gegen die Prismenflächen merklich ungleich geneigt. Auf der Abstumpfung der stumpfen Prismenkante ist eine schiefe Endfläche fast gerade aufgesetzt. (Die ebenen Winkel auf der Abstumpfungsfläche betragen nach mehreren mikrogoniometrischen Messungen nahezu 88° und 92°). Zwischen der schiefen Endfläche und der Abstumpfung der scharfen Prismenkante liegt ein Paar gerader Abstumpfungen, welche merklich abweichend gegen die Tafelfläche geneigt sind.

Im Folgenden gebe ich die Mittelzahlen mehrerer Messungen an möglichst gut ausgebildeten Krystallen (vgl. Fig. 4 auf Tafel I) :

s : *s'*	=	118°50'
s : *a*	=	146°43'
s' : *a*	=	152°10'
b : *a*	=	92°30'
b' : *a*	=	87°30'
b : *s'*	=	120°52'

$b' : s = 120^{0}10'$

$n : b = 113^{0}45'$

$n : m = 128^{0}32'$

$p : n = 154^{0}15'$

$p : m = 154^{0}30'$

$m : b' = 117^{0}35'$

$a : p = 79^{0}20'$.

Die Krystalle dieser Verbindung sind von dem dunkelsten Blau. Sie lösen sich in Wasser sehr leicht mit aufserordentlich tiefblauer Farbe, und sind auch in Alkohol löslich, allein schwerer als in Wasser. Doch ist auch diese Lösung blau gefärbt, wenn auch nicht im Entferntesten so tief, wie die wässerige Lösung. Läfst man die concentrirte kochende alkoholische Lösung dieser Substanz erkalten, so scheidet die Lösung kleine blaue Krystalle aus, die unter dem Mikroscop die Form rhombischer Täfelchen zeigen. Aether löst diese Verbindung gar nicht auf.

In der Hitze schmilzt die Kupferverbindung nicht. Auf dem Platinblech über einer Gasflamme erhitzt sprüht dieselbe bläulich-grüne Funken und verbrennt dann mit eben solcher Flamme, während braunschwarzes Kupferoxyd zurückbleibt.

Im Rohr erhitzt giebt sie zuerst Wasser ab und zersetzt sich schon vor dem Glühen, rothes Kupfer zurücklassend, während ein farbloses, ammoniakalisch riechendes, mit Salzsäure Nebel erzeugendes Destillat entsteht, das mit Salzsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt beim Verdunsten Krystalle liefert, die leicht löslich sind und dem regulären System nicht angehören. Dieselben haben vielmehr prismatische Form, nur einige erschienen als sechsseitige Täfelchen.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung dieser Kupferverbindung habe ich mich begnügt, eine Wasser- und eine Kupferbestimmung auszuführen, und zwar mit dem Pulver derselben, welches zwischen schwedischem Filtrirpapier stark geprefst worden war. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2289 Grm. verloren bei 110° C. 0,0485 Grm. Wasser und hinterließen geglüht 0,0537 Grm. Kupferoxyd.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung dieses Körpers:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	—	28,29	4 Ɵ
Wasserstoff	—	4,72	8 H
Stickstoff	—	8,25	1 N
Sauerstoff	—	18,86	2 Θ
Kupfer	18,72	18,66	Cu
Wasser	21,19	21,22	2 H²Θ
		100,00.	

Seine Formel ist also : $N\left\{\begin{matrix} Ɵ^2H^5 \\ \left.\begin{matrix} Ɵ^2H^2Θ \\ Cu \end{matrix}\right\}Θ \\ H \end{matrix}\right. + 2\,H^2Θ.$

Jodwasserstoffsaures Aethylglycocoll erhält man, wenn man die Basis mit concentrirter Jodwasserstoffsäure versetzt, die Mischung bei gelinder Wärme etwas verdunstet und nun eine kleine Menge absoluten Alkohols, endlich Aether hinzusetzt. Es schlägt sich eine Flüssigkeit nieder, die so lange mit frischem Aether geschüttelt werden mufs, als dieser sich noch gelb färbt. Läfst man diese Lösung dann neben Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich grofse blätterige Krystalle aus, welche sich noch leicht gelb färben und durch Auskochen mit Aether gereinigt werden können, in welchem sie ganz unlöslich sind. Die Form dieser Krystalle ist dem Anschein nach ganz die des salzsauren Aethylglycocolls. Es sind sehr dünne rechtwinkelige Tafeln mit Abstumpfung der Ecken. Zuweilen ist die Abstumpfung so bedeutend, dafs sich die Abstumpfungsflächen unter einem wenig vom rechten abweichenden spitzen Winkel schneiden.

Diese Verbindung reagirt sauer, ist wasserfrei und zerfliefst an feuchter Luft. Die kleine mir zu Gebote stehende Menge derselben gestattete keine weitere Untersuchung.

Ueber die Constitution der Aethyldiglycolamidsäure, so wie der Aethylglycolamidsäure habe ich nicht nöthig mich weiter zu verbreiten. Meine Ansicht über diese Körper ergiebt sich aus dem, was ich über die Constitution der Glycolamidsäure, der Di- und Triglycolamidsäure (diese Annalen CXXII, 280) ausgesprochen habe. Sie sind als Ammoniake zu betrachten, welche an Stelle des einen Wasserstoffatoms Aethyl und von denen das eine an Stelle des einen, das andere an Stelle der beiden restirenden Wasserstoffatome, respective ein oder zwei Atome des einbasischen typischen Radicals der Glycolsäure: Aciglycolyl $\left.\begin{matrix}\mathrm{CH^2} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{CO} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right\}$ enthalten. Die rationellen Formeln derselben sind also ganz ausgeschrieben:

$$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^2}\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right\} \\ \left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right\} \\ \left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right. \qquad \text{und} \qquad \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^2}\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right\} \\ \left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right\} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.$$

Aethyldiglycolamidsäure   Aethylglycolamidsäure.

Gerade diese Körper weisen auf die Analogie der Zusammensetzung der Aethyl und der Aciglycolyl enthaltenden Ammoniake recht deutlich hin, sofern sie den Uebergang jener zu diesen bilden. Das Auffällige, dafs Ammoniake Säuren sein sollen, verliert sich gänzlich, wenn man bedenkt, dafs die Natur des Radicals, welches den Wasserstoff des Ammoniaks vertritt, die chemischen Eigenschaften desselben bedingt. Weil die Alkoholradicale keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten, können die damit combinirten Ammoniake nicht als Säuren auftreten. Dagegen sind die Glycolamidsäure, die Aethylglycolamidsäure und gewifs auch die noch nicht dargestellte Diäthylglycolamidsäure einbasische, die Diglycolamidsäure und die Aethyldiglycolamidsäure zwei-

basische Säuren, die Triglycolamidsäure aber eine dreibasische Säure, weil sie respective ein, zwei und drei Atome des ein Atom basischen Wasserstoffs führenden typischen Radicals Aciglycolyl enthalten.

Die Analogie des Aethylamins mit dem Glycocoll erkennt auch Kekulé an, wie von Neuem aus seinem Aufsatz „Untersuchungen über organische Säuren“ (diese Annalen CXXX, 26) hervorgeht. Er übergeht aber die ihm doch schon bekannten analogen Verbindungen, die Di- und die Triglycolamidsäure, mit Stillschweigen, obgleich sie die Ansicht, die er an bezeichneter Stelle verficht, ganz besonders stützen, wohl nur defshalb, weil er bei seiner typischen Schreibweise für die Triglycolamidsäure keine genügende Formel aufzustellen vermag. Wollte er es versuchen, so würde er nothwendig im Wesentlichen zu der von mir angewendeten Form der Formel gelangen. Die Diglycolamidsäure läfst sich nach seiner Schreibweise noch ausdrücken durch

$$\begin{array}{rl} H & \}\Theta \\ Ꞓ^2H^2\Theta & \} \\ H & \}N \\ Ꞓ^2H^2\Theta & \} \\ H & \}\Theta \end{array}$$

Wie aber soll die Vertretung des dritten Atoms Wasserstoff ausgedrückt werden? Würde Kekulé wohl folgende Formel adoptiren?

$$\begin{array}{rll} H & \}\Theta & \\ Ꞓ^2H^2\Theta & \} & \} \\ Ꞓ^2H^2\Theta & \}\Theta & \}N. \\ H & \} & \\ Ꞓ^2H^2\Theta & \}\Theta & \} \\ H & \} & \end{array}$$

In dieser Formel fehlt ja gänzlich die Andeutung davon, wie der Ammoniaktypus mit dem dritten, dem Wassertypus angehörigen Atomcomplex durch das zweiatomige Radical $Ꞓ^2H^2\Theta$ combinirt ist. Um die Formel auch diefs ausdrücken zu lassen, müfsten die Zeichen für diesen Atomcomplex etwa

senkrecht auf die Ebene des Papiers aufgestellt werden, was sich natürlich nicht ausführen läfst. Darum sollte diese Schreibweise als unsere Vorstellung beschränkend schon längst aufgegeben sein, zumal da sie sich auf eine offenbar in zu enge Grenzen gebannte Anschauung stützt, nämlich auf die, dafs, wenn mehrere Typen combinirt werden sollen, diefs nur durch Mitwirkung mehratomiger Radicale (oder Elemente) möglich ist. Ich bin weit entfernt dieses Gesetz zu leugnen. Auch die Anschauung, welche der von mir angewendeten, auch für die Triglycolamidsäure eine der Zusammensetzung derselben entsprechende Formel gewährenden Schreibweise zu Grunde liegt, schliefst dieses Gesetz ein. Sie sagt aber aufserdem aus, dafs ein n atomiges Radical, wenn es in irgend einer Verbindung an Stelle von m Atomen Wasserstoff getreten ist, dieser Combination, welche für sich nicht existenzfähig ist, weil darin das Radical die Sättigung nicht erreicht hat, den Character eines n — m atomigen Radicals ertheilt, d. h. dafs dieselbe erst eine existenzfähige Verbindung bilden kann, wenn n — m Atome Wasserstoff oder die äquivalente Menge anderer Elemente oder Radicale damit in Verbindung getreten sind. Sie ist geeigneter als irgend eine andere, in allen nur möglichen noch so complicirten Fällen ein Bild der chemischen Structur zu geben. — Die eigenthümliche Art, mit welcher sich Kekulé über den von Butlerow eingeführten Ausdruck „chemische Structur“ in demselben Aufsatz (S. 12) äufsert, veranlafst mich, da meines Wissens neben Butlerow hauptsächlich ich denselben benutzt habe, mich darüber auszusprechen, was ich darunter verstanden wissen will.

Es liegt mir fern, damit die wirkliche Lagerung der Atome bezeichnen zu wollen. Diese zu ermitteln liegt ganz aufser unserem Vermögen. Wir wissen aber, dafs gewisse Elemente einer Verbindung aufserordentlich leicht durch andere Elemente oder Atomcomplexe ausgeschieden werden

können, während andere diesen Einflüssen widerstehen. Derjenige Atomcomplex nun in einer Verbindung, welcher durch solche Umsetzungen hindurchgeht, ohne materielle Veränderungen in Qualität oder Quantität zu erleiden und den wir Radical zu nennen pflegen, enthält offenbar die Bestandtheile energischer gebunden, als mit ihm die übrigen Elemente verbunden sind. Enthält eine Verbindung mehrere Radicale, so werden wir darin mehrere solche Punkte stärkerer Anziehung unterscheiden müssen, die unter einander weniger fest vereinigt sind. Das Wort chemische Structur bezeichnet mir eben nur diese Beschaffenheit chemischer Verbindungen, wonach sie Elemente enthalten, die verschieden fest an einander gekettet sind, und das von Wislicenus vorgeschlagene und auch von mir angewendete Formelsystem soll in diesem Sinne nach Möglichkeit ein Bild der chemischen Structur geben.

Bedenkt man freilich, dafs diese verschiedene Anziehung bei der Gleichartigkeit der die organischen Substanzen zusammensetzenden Elemente nur von der verschiedenen Entfernung derselben von einander bedingt sein kann, so darf man die Definition des Begriffs chemische Structur auch dahin fassen : Chemische Structur ist die Beschaffenheit der chemischen Verbindungen, welche sie vermöge der relativen Entfernung ihrer Atome von einander erlangen.

Wir sind freilich weit entfernt, diese Entfernungen messen oder berechnen zu können, wir haben also keine Vorstellung von der realen Lagerung der Atome in den Verbindungen. Der verschiedene Grad der Anziehung aber, durch welche die Atome einer Verbindung an einander gefesselt sind, giebt uns wenigstens die Möglichkeit, uns ein ungefähres Bild von der Lagerung der Atome in derselben zu machen. Wir können daher recht gut von der Structur chemischer Verbindungen reden, ohne freilich jetzt schon eine erschöpfende

Kenntnifs von derselben zu besitzen, grade wie wir von Electricität, von Magnetismus u. s. w. sprechen, ohne das Wesen derselben ganz zu erkennen.

Ich weifs sehr wohl, dafs diese Lagerungsverhältnisse der Atome in den chemischen Verbindungen auch schon früher in Betracht gezogen sind, namentlich auch von Kekulé. Butlerow's Verdienst ist es, den Namen chemische Structur zuerst angewendet zu haben. Sehr bedeutend ist das Verdienst freilich nicht, für einen Begriff den besten Ausdruck gefunden zu haben. Aber es ist immerhin eins. Ein gröfseres wäre es freilich, wenn ein Gelehrter von anerkanntem Ruf seine Bezeichnungsweise, für die er gekämpft hat, die aber überflügelt wird, aufgäbe und sich der weiter reichenden anschlösse.

Nach dieser Abschweifung zu meinem eigentlichen Gegenstande zurückkehrend erwähne ich schliefslich noch, dafs von G. v. Schilling in neuerer Zeit der Versuch gemacht worden ist, Aethylglycocoll darzustellen. Er hat jedoch zu dem Zweck einen anderen Weg eingeschlagen und defswegen allem Anschein nach das Ziel nicht erreicht. Er hat nämlich versucht, das Aethyl des Jodäthyls in das Glycocoll einzuführen. Dabei erhielt er eine Jodverbindung allerdings von der Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Aethylglycocolls, aber von anderen Eigenschaften. Ich habe gezeigt, dafs das wahre jodwasserstoffsaure Aethylglycocoll auch in fester Form in Aether nicht löslich ist, und dafs das reine Aethylglycocoll in seiner wässerigen Lösung durch die Hitze des Wasserbades nicht zersetzt wird, während v. Schilling angiebt, seine Jodverbindung sei in Aether löslich gewesen und die reine Basis habe sich, als ihre Lösung in Wasser eingedunstet wurde, in Glycocoll und ohne Zweifel Alkohol zerlegt. Denn als er die Jodverbindung durch Silberoxyd in

der Kälte zersetzte, lieferte die filtrirte und von noch etwas Silber befreite Flüssigkeit nur beim Verdunsten unter der Luftpumpe die Basis, während beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade nur Glycocoll entstand.

Es scheint mir nicht zweifelhaft, dafs G. v. Schilling den Glycocolläther (Glycolamidsäureäther) erhalten hat, der der Formel :

$$N\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ \quad C^2H^5 \end{matrix}\right\} O \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

gemäfs zusammengesetzt ist, der durch heifses Wasser in Alkohol und Glycocoll zerlegt werden, der wie das Glycocoll sich mit Wasserstoffsäuren direct verbinden kann. Die Löslichkeit der Jodverbindung in Aether würde sich dadurch ebenfalls erklären. Denn es ist bekannt, dafs im Allgemeinen die zusammengesetzten Aether in Aether löslich sind, wenn auch die entsprechenden Säuren sich darin nicht auflösen. Nur ein Umstand scheint gegen diese Ansicht zu sprechen, nämlich der, dafs nach G. v. Schilling die Basis mit Silberoxyd verbindbar sein soll. Diefs dürfte nicht der Fall seim, wenn dieselbe wirklich der Aethyläther des Glycocolls wäre. Vielleicht löst sich diese Schwierigkeit dadurch, dafs die Lösung des Aethers nur als Lösungsmittel auf Silberoxyd wirkt, dafs eine wahre Verbindung beider Körper nicht besteht.

Der Glycocolläther ist absolut isomer mit dem Aethylglycocoll, dem Aethylglycolamid und dem Aethoxacetamid. Er verhält sich zu dem Aethoxacetamid, wie Glycocoll zu Glycolamid.

Nach der entwickelten Betrachtungsweise dieser Substanz müfste die von G. v. Schilling mittelst Jodmethyl dargestellte Verbindung jodwasserstoffsaurer methylglycolamidsaurer Methyläther sein. Die von ihm versprochene

Weiterführung seiner Versuche wird, so glaube ich, den Beweis liefern, dafs meine Ansicht gegründet ist.

Halle, den 17. Mai 1864.

Untersuchungen über die Kieselwolframsäuren;

von *C. Marignac* *).

Läfst man die Lösung von saurem wolframsaurem Kali oder Natron mit gelatinöser Kieselsäure kochen, so löst sich eine gewisse Menge der letzteren auf, die Flüssigkeit nimmt eine alkalische Reaction an und enthält nun eine Säure, in welcher 1 Aeq. Kieselsäure mit 12 Aeq. Wolframsäure (SiO_2, $12\,WO_3$) verbunden ist und die ich *Kieselwolframsäure* (*acide silicotungstique*) nenne. Es ist diefs eine kräftige, sehr beständige Säure, die sich aus ihren Salzen leicht ausscheiden läfst, zwei in prächtigen Krystallen darstellbare Hydrate bildet und deren Salze sehr löslich sind und meistens sehr gut krystallisiren.

Saures wolframsaures Ammoniak läfst unter denselben Umständen eine andere Säure entstehen, in welcher 1 Aeq. Kieselsäure mit 10 Aeq. Wolframsäure vereinigt ist (SiO_2, $10\,WO_3$); ich nenne dieselbe *Silicodeciwolframsäure (acide silicodécitungstique).* Diese Säure ist viel schwieriger im reinen Zustand aus ihren Salzen darzustellen; sie bildet ein Hydrat, welches nicht krystallisirbar ist, sondern zu einer glasigen, brüchigen, sehr zerfliefslichen Masse eintrocknet. Die sehr grofse Löslichkeit der meisten Salze macht es

---

*) Compt. rend. LVIII, 809.

schwierig, sie krystallisirt zu erhalten; sie scheinen übrigens auch nur wenig beständig zu sein.

Die Silicodeciwolframsäure selbst besitzt nur sehr geringe Beständigkeit. Es ist fast unmöglich sie zu trocknen, ohne dafs sie Zersetzung erleidet. Eine sehr kleine Menge Kieselsäure scheidet sich aus, und man erhält auf diese Art eine neue Säure, welche wiederum Kieselsäure und Wolframsäure genau nach demselben Verhältnifs in sich enthält, wie die Kieselwolframsäure, aber doch von der letzteren in allen Beziehungen verschieden ist; ich bezeichne sie als *Wolframkieselsäure* (*acide tungstosilicique*). Sie bildet ein leichtlösliches und selbst etwas zerfliefsliches Hydrat, welches man indessen doch in grofsen, ganz gut ausgebildeten Krystallen erhalten kann. Sie bildet gleicherweise eine Reihe von Salzen, die zwar mit den kieselwolframsauren Salzen isomer sind aber sich von diesen durch ihre Krystallform und den Gehalt an Krystallisationswasser unterscheiden. Sie scheinen im Allgemeinen noch löslicher zu sein, als die kieselwolframsauren Salze (welche auch schon in hohem Grade löslich sind), aber weniger löslich als die kieseldeciwolframsauren Salze.

Diese drei Säuren sind vierbasisch, wenn man als neutrale Salze die Salze mit 4 Aeq. Basis betrachtet, welche sich immer bilden, wenn man die Säuren auf die kohlensauren Salze der Basen einwirken läfst. Die am Häufigsten vorkommenden Salze sind die mit 2 oder 4 Aeq. Basis; die ersteren krystallisiren im Allgemeinen leichter. Wie sich nach der mehrbasischen Natur dieser Säuren voraussehen läfst, besitzen dieselben eine grofse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen. Es beruht hierauf, dafs Ammoniak eine Lösung von kieselwolframsaurer Thonerde nicht fällt, sondern dafs im Gegentheil Thonerde, wie auch Magnesia, kohlensaurer Kalk u. a., sich leicht bei dem Kochen mit einer Lösung von kieselwolframsaurem Ammoniak auflöst.

Alkohol löst diese Säuren eben so leicht wie Wasser. Selbst ganz wasserfreier Aether hat eine grofse Verwandtschaft zu ihnen und verflüssigt sie, unter Bildung einer syrupartigen klaren Flüssigkeit, die in überschüssigem Aether unlöslich ist, sich aber mit kaltem Wasser nach jedem Verhältnifs mischen läfst; aber bei dem Erwärmen trübt sich diese Mischung und läfst den Aether sich ausscheiden.

Da die Salze dieser Säuren sehr leichtlöslich sind und eine sehr beträchtliche Menge Wolframsäure in sich enthalten, so bilden sie Lösungen von bemerkenswerth hohem specifischem Gewicht. Ich will als Beispiel die Lösung des kieselwolframsauren Natrons anführen, deren specifisches Gewicht 3,05 erreicht, so dafs Glas, Quarz und die meisten Steine auf dieser, übrigens sehr beweglichen, Flüssigkeit schwimmen.

Die Kieselwolframsäure krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in dicken quadratischen Pyramiden, deren Winkel von denen eines Regulär-Octaëders nur wenig verschieden sind und welche 29 Aeq. Krystallisationswasser enthalten, entsprechend der Formel:

$$SiO_2, 12\,WO_3, 4\,HO + 29\,aq.$$

Dieses Hydrat beginnt gegen 36° zu schmelzen und ist bei 53° in seinem Krystallisationswasser vollständig verflüssigt.

Krystallisirt die Kieselwolframsäure bei etwas erhöhter Temperatur, oder bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Alkohol, Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so bildet sie ein Hydrat, welches nur 18 Aeq. Krystallisationswasser enthält. Die Krystalle sehen aus wie Combinationen des Würfels und des Octaëders, sind aber in der That Combinationen zweier Rhomboëder und der Endfläche.

Bei 100° hält diese Säure aufser dem basischen Wasser noch 4 Aeq. Krystallisationswasser zurück. Beim Erhitzen auf 220° verliert sie nicht allein die letzteren, sondern hält sie nur noch 2 Aeq. basisches Wasser zurück, welche allein

für die Constitution dieser Säure nöthig zu sein scheinen. Sie hält dieselben noch bis oberhalb 350° zurück und bleibt bei dieser Temperatur noch bestehen; sie erhitzt sich dann mit Wasser zusammengebracht stark, löst sich auf und krystallisirt wiederum ohne irgend eine Veränderung erlitten zu haben. Erst bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur entweicht der Rest des Wassers, während zugleich die Säure gelb und unlöslich wird, vermuthlich unter Zersetzung zu einem Gemenge von Wolframsäure und Kieselsäure.

Die Wolframkieselsäure krystallisirt mit 20 Aeq. Krystallisationswasser, entsprechend der Formel

$$12\,WO_3,\ SiO_2,\ 4\,HO + 20\,aq.$$

Die Krystalle gehören dem triklinometrischen System an. Sie zerfliefsen an feuchter Luft. Die Zersetzung durch die Wärme erfolgt in denselben Phasen, wie die der Kieselwolframsäure. Diese Säure zeigt dieselbe Beständigkeit; durch Kochen mit Säuren, durch Eindampfen mit Königswasser zur Trockne wird sie nicht zersetzt.

Ich habe eine grofse Zahl von Salzen dieser Säuren krystallographisch untersucht. Diese Untersuchung konnte nicht zur Auffindung bemerkenswerther Beziehungen zu anderen Verbindungen führen, da diese Säuren einem neuen Verbindungs-Typus anzugehören scheinen. Doch ergiebt die Vergleichung der Krystallformen einer gewissen Anzahl dieser Salze unter einander einige interessante Resultate. Es fallen bei dieser Untersuchung unbestreitbare Analogieen in der Krystallform auf, bei Verbindungen, für welche sich nicht wohl Isomorphismus annehmen läfst. So zeigen die sauren kieselwolframsauren Salze von Baryt und Kalk genau dieselben Krystallformen, wie die in der Wärme krystallisirte freie Kieselwolframsäure. Allerdings ist der Gehalt an Krystallisationswasser für alle diese Verbindungen derselbe, so dafs man eigentlich hier ein Beispiel für den Isomorphismus

des Wassers mit Kalk und Baryt sehen könnte. Aber es ist mir unmöglich, diesen Isomorphismus anzunehmen, nicht allein defshalb weil man niemals ein anderes Beispiel für denselben gefunden hat, sondern namentlich defshalb weil er theoretisch unmöglich erscheint, sofern Baryt und Kalk Basen mit Einem Atom Metall sind, das Wasser hingegen zwei Atome Wasserstoff enthält.

Mehrere andere Uebereinstimmungen zwischen den Krystallformen, wie ich sie zum Beispiel für Natronsalze von ganz verschiedenem Gehalt an Base und Krystallisationswasser beobachtet habe, lassen mich glauben, dafs diese Thatsachen auf einer allgemeinen Ursache beruhen (auf deren Einflufs zuerst aufmerksam gemacht zu haben, ich jedoch nicht beanspruche) und auf einer nothwendigen Erweiterung des Grundprincips des Isomorphismus, wie es durch Mitscherlich aufgestellt war. Ich halte die Annahme für nothwendig, dafs, wenn zwei zusammengesetzte Körper dasselbe Element oder dieselbe Gruppe von Elementen als dem Gewicht nach überwiegend vorwaltenden gemeinsamen Bestandtheil in sich enthalten, sie darauf allein hin isomorph sein können, wenn auch die anderen Elemente, bezüglich deren sich die Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung zeigt, nicht eine ähnliche oder isomorphe Atomgruppirung ausmachen.

Die schöne Abhandlung Scheibler's über die metawolframsauren Salze hat schon ein bemerkenswerthes Beispiel für diesen Satz geliefert, denn dieser Forscher hat nachgewiesen, dafs die meisten Salze dieser Art isomorph sind, obgleich sie der Aequivalentzahl nach sehr verschiedene Wassergehalte einschliefsen, die übrigens nur zwischen 12 und 15 pC. vom Totalgewicht dieser Salze betragen. Ich glaube auch, dafs ein grofser Theil der Uebereinstimmungen in den Krystallformen, welche für gewisse Mineralien gefunden worden sind deren atomistische Zusammensetzung die Annahme von

Isomorphismus nicht rechtfertigt, sich aus der eben besprochenen einfachen Ursache erklären läfst, ohne dafs es nöthig ist, zu den mehr oder weniger verwickelten Theorieen Zuflucht zu nehmen, welche zur Erklärung jener Thatsachen von einigen Mineralogen aufgestellt worden sind.

Ist dieses Princip, wie ich es glaube, richtig, so sieht man wie vorsichtig man sein mufs, wenn man auf den Isomorphismus zweier Körper aus dem Isomorphismus complicirterer Verbindungen, in welchen sie als correspondirende Bestandtheile enthalten sein können, schliefsen will. Es würde sich dann auch ergeben, wie vergeblich die von einigen Forschern gemachten Versuche sind, auf die Krystallform einer Verbindung nur aus der Betrachtung der Zahl der Atome der verschiedenen Elemente zu schliefsen, welche in die Zusammensetzung jener Verbindung eingehen.

In der Abhandlung, welche ich über diese Salze zu veröffentlichen gedenke, lege ich die Gründe dar, wefshalb ich den in neuerer Zeit durch Persoz *) aufgestellten Ansichten

---

*) Persoz ist in einer Abhandlung über die wolframsauren Salze und das Aequivalentgewicht des Wolframs (Ann. chim. phys. [4] I, 93) zu folgenden Schlufsfolgerungen gekommen : Das Wolfram stelle sich nach der Constitution und den Eigenschaften seiner Sauerstoffverbindungen neben Arsen, Antimon und Phosphor. Sein Aequivalentgewicht sei, für O = 100, W = 1916. Es bilde zwei Sauerstoffverbindungen, Wolframoxyd WO_3 und Wolframsäure WO_5, durch deren Vereinigung ein drittes Oxyd $WO_3 + WO_5 = 2\,WO_4$ entstehen könne. Die Wolframsäure sei mehrbasisch; ihre einfachen und Doppel-Salze seien ausgedrückt durch die Formeln WO_5, MOHO + n aq. und WO_5, MOMO + n aq. Sie könne, wie die analogen Säuren Phosphorsäure und Antimonsäure, sich unter dem Einflusse der Wärme modificiren, so dafs die Sättigungscapacität auf die Hälfte reducirt werde; es entstehe dann, indessen nur unter gewissen Umständen, Metawolframsäure, deren Formel $(WO_5)_2$ oder W_2O_{10} sei. Die einfachen metawolframsauren Salze haben die Formel $(WO_5)_2$ MO, HO + aq.; Doppelsalze entstehen durch Vereinigung dieser

und seinem Vorschlag bezüglich der Abänderung der Formel der Wolframsäure nicht zustimmen kann. Es würde zu weit führen, hier auf diese Erörterung einzugehen, namentlich da sie nicht eine neue Thatsache betreffen würde, sondern nur den relativen Werth der bisher ausgeführten Analysen von ganz bekannten Verbindungen zu behandeln hätte.

Untersuchung des Pollux von der Insel Elba;

von *F. Pisani* *).

Zwei seltene, im Granit der Insel Elba vorkommende Mineralien hatte Breithaupt als Castor und Pollux benannt. Der Castor steht dem Petalit nahe. Für den Pollux fehlte noch genauere Kenntnifs der Krystallform und der Zusammensetzung; eine Analyse von Plattner hatte dafür als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Kali und Natron aber einen Verlust von 7,25 pC. ergeben **).

Salze unter einander $\left(\begin{matrix}(WO_5)_2MO,\ HO\\(WO_5)_2MO,\ HO\end{matrix} + aq.\right)$ oder mit wolframsauren Salzen $\left(\begin{matrix}(WO_5)_2MO,\ HO\\WO_5,\ MO,\ HO\end{matrix} + aq.\right.$; hierher gehören die parawolframsauren und gewisse saure wolframsaure Salze$\left.\right)$. Schwefel, Chlor, Brom verbinden sich mit dem Wolfram unter Bildung von Verbindungen, die den Sauerstoffverbindungen ganz entsprechen. Das Wolfram bilde eben so wenig wie der Phosphor ein Oxychlorid; was man so nenne, seien Verbindungen nach bestimmten aber wechselnden Verhältnissen von wasserfreier Säure und dem entsprechenden Chlorid. *D. R.*

*) Im Auszug aus Compt. rend. LVIII, 714.

**) Plattner gab als die Resultate seiner Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	NaO*)	HO	Summe
46,200	16,394	0,862	16,506	10,470	2,321	92,753.

*) mit einer Spur LiO. *D. R.*

Nach Pisani zeigt ein in Saemann's Besitz befindlicher Krystall des Pollux die Flächen des Würfels *) und eines dem Leucitoëder ähnlichen Ikositetraëders (die Flächen des Krystalls sind gefurcht und nicht zu genaueren Messungen geeignet). Ein zur Analyse verwendetes Stück des seltenen Minerals war farblos und durchsichtig, zeigte muschlichen Bruch und auf der Bruchfläche Glasglanz, ergab die Härte = 6,5 etwa und das specifische Gewicht = 2,901; in einer Glasröhre erhitzt wird das Mineral undurchsichtig und entwickelt es Spuren von Wasser; vor dem Löthrohr wird es weifs und schmilzt es nur sehr schwierig in dünnen Splittern unter Gelbfärbung der Flamme. Durch Salzsäure wird es, wiewohl langsam, unter Ausscheidung erdiger Kieselsäure angegriffen. — Der Pollux ist reich an Cäsium, und das erstbekannte Beispiel eines Minerals, welches Cäsium als wesentlichen Bestandtheil enthält. Die Analyse ergab :

		Sauerstoffgehalt		Verhältnifs
Kieselsäure	44,03	23,48		15
Thonerde	15,97	7,43	7,63	5
Eisenoxyd	0,68	0,20		
Kalk	0,68	0,19	3,16	2
Cäsiumoxyd (mit Spuren von Kali)	34,07	1,97		
Natron (mit etwas Lithion)	3,88	1,00		
Wasser	2,40	2,13		2
	101,71.			

Dafs zu der Zeit, wo Plattner den Pollux analysirte, das Cäsium noch nicht bekannt war, erklärt, wefshalb die Berechnung der Analyse jenes Chemikers den bedeutenden Verlust ergab.

*) Descloizeaux bestätigte, dafs der Pollux dem regulären Krystallsystem angehört, durch die Wahrnehmung, dafs Stückchen desselben ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht sind.

Zur Kenntnifs der sogenannten Xanthokobaltverbindungen;

von *C. D. Braun.*

In einer früheren Abhandlung über ammoniakalische Kobaltverbindungen (diese Annalen CXXV, 176) habe ich bereits darauf hingewiesen, dafs die von W. Gibbs im Jahre 1852 entdeckten Kobaltaminverbindungen, welche später von Gibbs in Gemeinschaft mit F. A. Genth genauer untersucht wurden, wohl richtiger nicht als Salze einer neuen Base, sondern als eine neue Reihe Roseokobalt- oder Kobaltipentaminsalze angesehen werden, die als constanten Säurebestandtheil salpetrige Säure enthalten. Gibbs und Genth sprechen sich dahin aus, dafs in diesen neuen Verbindungen, welche sie *Xanthokobaltverbindungen* nennen, Stickoxyd als Paarling fungire und sich dieselben insofern von den übrigen Kobaltbasen unterscheiden. Sie drücken das Radical ihrer Xanthokobaltsalze durch die Formel : $NO_2 . 5 H_3N . Co_2$ aus, glauben aber füglich darauf aufmerksam machen zu müssen, dafs auch salpetrige Säure die Stelle des Stickoxydes vertreten könne. Zu diesem Ausspruche gelangen sie, weil nach ihren Analysen alle Salze des s. g. Xanthokobalts mindestens 1 Atom Wasser enthalten, und daher durch die genaueste Elementaranalyse nicht wohl mehr über ein Plus oder Minus von 1 Atom Wasserstoff entschieden werden kann. Betrachtet man z. B. die Formeln :

$NO_2 . 5 H_3N . Co_2O, Cl_2 + HO$ und $NO_3 . 5 H_3N . Co_2O, Cl_2$

$NO_2 . 5 H_3N . Co_2O_3, 2 NO_5 + HO$ und $NO_3 . 5 H_3N . Co_2O_3, 2 NO_5$

$NO_2 . 5 H_3N . Co_2O_3 \; 2 SO_3 + HO$ und $NO_3 . 5 H_3N . Co_2O_3, 2 SO_3,$

so ist diefs vollkommen einleuchtend.

Seit der Publikation meiner letzten Arbeit über die Kobaltbasen war ich bei der Fortsetzung der Studien über

diese Körper zunächst bemüht, die damals bezüglich des Vorhandenseins von salpetriger Säure ausgesprochene Ansicht zu begründen und somit den Beweis zu liefern, dafs diese Verbindungen kein gepaartes Stickoxyd, sondern salpetrige Säure enthalten. Nachstehende Untersuchungen zeigen, dafs dem in der That so ist.

Giebt man dem Xanthokobaltnitrat von Gibbs und Genth die Formel $Co_2A_5O_3, NO_3, 2NO_5 = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\ 2N\Theta_2 . N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3$ *), so bemerkt man, dafs bei Einwirkung gewisser reducirender Agentien auf diese Verbindung die darin enthaltene Salpetersäure und salpetrige Säure zerfallen müssen in Stickoxyd und Sauerstoff. Hat man nun ein Mittel, den freiwerdenden Sauerstoff, welchen ich als „*wirksamen Sauerstoff*" bezeichnen will, zu messen, so läfst sich hieraus sowohl ein Schlufs ziehen auf die Anwesenheit von salpetriger Säure, als auch eine Kenntnifs erlangen, in welcher Quantität diese vorhanden ist. Als solches Reductionsmittel zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs (= 3 Mol.) in der Salpetersäure ($= N_2\Theta_5$) habe ich seiner Zeit das Eisenoxydul empfohlen, und zur Bestimmung der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen vorgeschlagen, diese in salzsaurer Lösung auf Eisenoxydul wirken zu lassen, die oxydirte Menge Eisen zu bestimmen und aus dieser den Gehalt an Salpetersäure zu berechnen **).

Nimmt man die Gibbs-Genth'sche Formel für das salpetersaure Xanthokobalt an, so erkennt man, dafs bei der Einwirkung von Eisenoxydul in salzsaurer Lösung nur sieben Atome Sauerstoff, nämlich sechs aus der Salpetersäure und eins aus dem Kobaltoxyd oxydirend auf das Eisensalz wirken können :

---

*) A bedeutet hier wie in der Folge Ammoniak $= H_3N$. A_5 daher $5 H_3N$.

**) Journal für pract. Chem. LXXXI, 421.

$$
\begin{array}{llll}
NO_2 & - \; NO_2 & = & 0 \; O \\
NO_5 & - \; NO_2 & = & 3 \; " \\
NO_5 & - \; NO_2 & = & 3 \; " \\
Co_2O_3 & - \; Co_2O_2 & = & 1 \; " \\
\hline
 & & & 7 \; O.
\end{array}
$$

Da in einem Molecul der Verbindung (= 315) 56 Gewichtstheile dieses Sauerstoffs enthalten, so sind daher in 100 = 17,77. Ist aber NO_3 anstatt NO_2 in diesen Verbindungen enthalten, so sind diefs 8 Atome oder in einem Molecul (= 314) 64 Gewichtstheile = 20,30 pC.

Ist letztere Ansicht die richtige, so mufs sich folgende Gleichung realisiren :

$$
\left.\begin{array}{l} \overset{\prime\prime\prime}{Co_2}(H_3N)_5 \\ 2\,N\Theta_2 . N\Theta \end{array}\right\} \Theta_3 + 8\,Fe_2Cl_2 + 15\,HCl = 5 \left.\begin{array}{l} H_3 \\ H \\ Cl \end{array}\right\} N + Co_2Cl_2 + 8\,fe_2Cl_3 + 10\,HO + 3\,N\Theta.
$$

Hiernach verwandeln 4 Molecule des in dem Xanthokobaltnitrat enthaltenen wirksamen Sauerstoffs 16 Atome Eisen in Eisenoxyd, je 4 Atome Eisen repräsentiren somit 1 Molecul Sauerstoff oder 7 Gewichtstheile entsprechen 1 Gewichtstheil Sauerstoff.

Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens sind in den letzten Jahren verschiedene Methoden in Vorschlag gekommen, worunter die von **Fresenius** *) empfohlene, was Leichtigkeit der Ausführung und Genauigkeit betrifft, oben ansteht. Sie basirt bekanntlich auf der Reduction des Eisenoxydes resp. -Chlorides durch Zusatz einer gemessenen Menge Zinnchlorürs und Zurücktitriren des überschüssigen Zinnchlorürs durch eine Jodlösung, deren Relation zu der Zinnchlorürlösung bekannt ist. Auch die Reduction des Eisenchlorids durch Jodkalium zu Eisenchlorür und Titriren der ausgeschiedenen Jodmenge mittelst unterschwefligsaurem Na-

*) Zeitschrift für analyt. Chem. I, 26.

tron läfst bei richtiger Ausführung nichts zu wünschen übrig. Sie bedarf bei ihrer Anwendung jedoch mehr Vorsicht und giebt nur dann übereinstimmende Resultate, wenn ein Ueberschufs von Jodkalium angewandt worden und die Titrirung des Jods in nur *schwach* saurer Lösung vorgenommen wird.

Zu den folgenden Versuchen bediente ich mich nun vorzugsweise der ersteren Methode zur Bestimmung des oxydirten Eisens, da sich diese für den vorliegenden Fall am Bequemsten erwies.

1. *Salpetrig-salpetersaures Roseokobaltoxyd* (Xanthokobaltnitrat, Kobaltipentaminnitrinitrat).

Die Darstellung dieses Salzes geschah sowohl nach der von Gibbs und Genth *) mitgetheilten Methode, als auch nach der von mir modificirten **). Um ein vollkommen reines Präparat zu erzielen, habe ich das Salz mehrfach umkrystallisirt, die schönsten und besten Krystalle ausgesucht und diese zur Analyse verwandt.

Versuch I. — 0,1183 Grm. wurden zu einer vollständig oxydfreien, im Ueberschufs vorhandenen, stark salzsauren Eisenoxydullösung gegeben und in einer Atmosphäre von Kohlensäure so lange erhitzt, bis alles Stickoxydgas ausgetrieben war, darauf zu der tief braungelben, noch siedenden Lösung Zinnchlorür gefügt, bis die schöne Rosafarbe des Kobaltchlorürs eingetreten war. Es wurden verbraucht 44 CC. Zinnchlorürlösung und 34,65 CC. Jodlösung bis zum Eintreten der als Indicator dienenden Jodstärkereaction. Durch Zusatz eines weiteren CC. Zinnchlorürlösung wurde diese wieder vernichtet und dann wieder durch einen Zusatz von 3 CC. Jodlösung hervorgerufen. Die Zinnchlorürlösung war so gestellt, dafs 10 CC. = 0,052166 Grm. Eisen = 0,0074523 Grm. wirksamen Sauerstoff anzeigten.

*) Researches on the Ammonia-Cobalt Bases, p. 56; im Auszug diese Annalen CIV, 318.

*) Diese Annalen CXXV, 177.

10 CC. Zinnchlorürlösung entsprachen 29 CC. Jodlösung.

	Anzahl der verbrauchten CC. Zinnchlorürlösung	Anzahl der verbr. CC. Jodlösung	Anzahl der verbr. CC. Zinnchlorürl., corrigirt
	44	34,65	32,05
	45	37,65	32,01
Mittel	44,5	36,15	32,03.

Der Gehalt der Verbindung an wirksamem Sauerstoff beträgt hiernach in Procenten ausgedrückt :

$$\frac{32,03 \,.\, 0,074523}{0,1183} = 20,17.$$

Versuch II. — Relation der Zinnchlorürlösung zur Jodlösung wie oben. — 0,157 Grm. des Salzes erforderten :

	CC. Zinnchlorürlösung	CC. der Jodlösung	CC. Zinnchlorürl., corr.
	47,45	12,50	43,14
	49,00	17,40	43,00.
	50,00	20,20	43,00
	50,50	21,70	43,00
Mittel	49,24	17,95	43,03.

Die Menge des wirksamen Sauerstoffs beträgt daher :

$$\frac{43,03 \,.\, 0,074523}{0,157} = 20,44 \text{ pC.}$$

Versuch III. — Relation der Zinnchlorürlösung zu einer anderen Jodlösung = 10 CC. : 26,5 CC.

0,2449 Grm. des Salzes erforderten :

	CC. Zinnchlorürlösung	CC. Jodlösung	CC. Zinnchlorürl., corr.
	74,30	19,30	67
	74,80	20,65	67
Mittel	74,55	19,98	67.

Die Menge des wirksamen Sauerstoffs ist daher :

$$\frac{67 \,.\, 0,074523}{0,2449} = 20,38 \text{ pC.}$$

Versuch IV. — Relation der Zinnchlorürlösung zur Jodlösung wie in Versuch III.

0,300 Grm. des Salzes erforderten :

	CC. Zinnchlorürlösung	CC. Jodlösung	CC. Zinnchlorürl., corr.
	85	7,75	82,08
	86	10,45	82,06
Mittel	85,5	9,10	82,07.

Die Menge des wirksamen Sauerstoffs ist somit :

$$\frac{82,07 . 0,074523}{0,30} \doteq 20,39 \text{ pC.}$$

Versuch V. — Die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs resp. die Bestimmung des Eisens geschah durch Titration des ausgeschiedenen Jods (vgl. Seite 35) mittelst unterschwefligsaurem Natron, welches auf Eisen titrirt wurde.

100 CC. der Lösung entsprachen 0,666557 Grm. Eisen und (da 4 Fe : Θ = 7 : 1) = 0,09522243 Grm. Sauerstoff. Angewandt wurden 0,223 Grm. Substanz, verbraucht 47,0 CC. unterschwefligsaures Natron. Der Gehalt an wirksamem Sauerstoff beträgt somit 0,04475452 Grm. oder = 20,07 pC.

Versuch VI. — Die Bestimmung geschah wie in Versuch V angegeben worden.

0,210 Grm. des Salzes erforderten 44,8 CC. unterschwefligsaures Natron, enthielten daher 0,042659 Grm. = 20,31 pC. wirksamen Sauerstoff.

Aus diesen sechs Versuchen ergiebt sich somit die Menge des wirksamen Sauerstoffs :

				berechnet	gefunden
Nr.	1.	=	20,17		
„	2.	=	20,44		
„	3.	=	20,38		
„	4.	=	20,39		
„	5.	=	20,07		
„	6.	=	20,31	20,30	20,29
Im Mittel			20,29.		

Mittelst dieser Methode der Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs läfst sich nun verhältnifsmäfsig rasch eine Kenntnifs von der Zusammensetzung der s. g. Xanthokobaltverbindungen erlangen. Ich habe mehrere dieser, schon durch Gibbs und Genth bekannt gewordenen Verbindungen nach dieser Methode untersucht und bei einigen nur nöthig gehabt das Kobalt zu bestimmen, um die Formel aus den Resultaten der Analyse ableiten zu können. Für das salpetersaure Xanthokobalt fand ich die Gibbs-Genth'sche Formel bestätigt bis auf das 1 Atom Wasserstoff, welches nicht vorhanden und an Sauerstoff gebunden ist, weil die Verbindung vollkommen wasserfrei ist.

0,8305 Grm. gaben 0,4070 Co_2SO_4, entsprechend 18,67 pC. Kobalt = 26,23 pC. Kobaltoxyd. 0,5600 Grm. gaben 0,276 Co_2SO_4, entsprechend 18,75 Kobalt = 26,38 pC. Kobaltoxyd. Im Mittel daher 18,69 Kobalt und 26,30 Kobaltoxyd.

Subtrahirt man von den vorhin gefundenen 20,29 pC. wirksamen Sauerstoff die in 26,30 pC. Kobaltoxyd enthaltene ($Co_4O_3 - Co_4O_2 = O$), welche 2,535 pC. beträgt, so resultirt die der Salpetersäure und der salpetrigen Säure angehörende Menge = 17,755 pC. = 46,3 pC. salpetrige und Salpetersäure. Diese Sauerstoffmenge entspricht aber nur einem Verhältnisse von 2 Atomen Salpetersäure : 1 Atom salpetriger Säure, wie folgende Ueberlegung zeigt : 3 Molecule wirksamer Sauerstoff sind mit 2 Moleculen Stickoxyd verbunden und bilden 1 Molecul Salpetersäure, und 1 Molecul dieses Sauerstoffs mit 2 Moleculen Stickoxyd zu 1 Molecul salpetriger Säure. Ein Molecul (= 16 Gewichtstheile) des wirksamen Sauerstoffs in der Salpetersäure ist daher mit $^2/_3$ Moleculen = 20 Gewichtstheilen Stickoxyd verbunden, während in der salpetrigen Säure mit 2 Moleculen oder = 60 Theilen Stickoxyd, denn :

$$O_3 : x = N_2O_2 : 60 \text{ s. } O : x = N_2O_2 : 20$$
$$\text{und} \quad O : x = N_2O_2 : 60.$$

Wäre die Menge des wirksamen Sauerstoffs 17,755 nur in Form von Salpetersäure vorhanden, so würde diefs 39,95 pC. der Verbindung betragen. Nun verhält sich aber die Differenz 2 Molecule — $^2/_3$ Molecule (= 40 Gewichtstheile) Stickoxyd zu 1 Molecul Salpetrigsäureanhydrid, wie unsere gefundene Differenz (46,30 — 39,95 =) 6,35 zu der gesuchten Menge salpetriger Säure (x) :

$$x = \frac{76 . 6,35}{40} = 12,07 \text{ pC.}$$

Die Salpetersäure beträgt somit 46,3 — 12,07 = 34,23 pC. Die Formel des salpetrig-salpetersauren Roseokobaltoxydes :

$$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5 \\ 2NO_2.NO \end{matrix}\right\} O_3 \text{ verlangt :}$$

	berechnet		gefunden	
Ammoniak	27,08		(27,40)	
Kobaltoxyd	26,43		26,30	
Salpetersäure	34,39	46,49	34,23	46,30
Salpetrige Säure	12,10		12,07	
	100,00		100,00.	

Das salpetrig-salpetersaure Roseokobaltoxyd kann einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt werden ohne Zersetzung zu erleiden. Ich habe daher zu vorstehenden Versuchen das Salz meistens bei dieser Temperatur getrocknet zur Analyse verwandt; nur bei wenigen Versuchen wurde über Schwefelsäure getrocknetes Salz angewandt.

Die Bildung der s. g. Xanthokobaltsalze durch Einwirkung der aus Amylum und Salpetersäure entwickelten Dämpfe von Untersalpetersäure kann man durch verschiedene Gleichungen versinnlichen. So geben Gibbs und Genth für die Entstehung ihres schwefelsauren Xanthokobaltoxydes aus Kobaltsulfat, Ammoniak und Untersalpetersäure die Gleichung :

$$2\,(CoO,\ SO_3) + 6\,H_3N + 2\,NO_4 + HO$$
$$= NO_2 . 5\,H_3N . Co_2O_3,\ 2\,SO_3 + NH_4O,\ NO_5;$$

und zur Erklärung, wie bei Einwirkung der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure auf eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat „salpetersaures Xanthokobalt" entstehen kann, die Gleichung :

$$2\,CoO,\ SO_3 + 7\,H_3N + NO_3 + 3\,NO_4 + 2\,HO$$
$$= NO_2 . 5\,H_3N . Co_2O_3,\ 2\,NO_5 + 2\,NH_4O,\ SO_3 + NO_2.$$

Beide Bildungsgleichungen scheinen mir jedoch unrichtig und zwar deſshalb, weil die stets bei dieser Einwirkung auftretende Entstehung salpetrigsaurer Salze gänzlich auſser Acht gelassen ist. Für die Entstehung des salpetrig-salpetersauren Roseokobaltoxydes aus Kobaltnitrat, Ammoniak und Untersalpetersäuredämpfen stellte ich früher schon die Bildungsgleichung :

$$2\,(CoNO_3) + 11\,H_3N + 4\,N_2O_4 + 3\,H_2O$$
$$= 5\,H_3N.\,Co_2,\,N_3O_8 + 4\,H_4N,\,NO_3 + 2\,(H_4N,\cdot NO_2) + NO$$

auf; aber auch bei der Einwirkung genannter Agentien auf Kobaltsulfat und bei dem hierbei meistens auftretenden salpetrig-schwefelsauren Roseokobaltoxyd habe ich die Bildung salpetrigsaurer Salze beobachtet. Der dabei stattfindende Procefs läfst sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$2\,Co_2SO_4 + 4\,N_2O_4 + 3\,H_2O + 16\,H_3N$$
$$= 2\,(5\,H_3N.\,Co_2NO_3,\,SO_3) + 4\,(H_4N,\,NO_3) + 2\,H_4N,\,NO_2 + 2\,NO.$$

Zu bemerken hierzu ist noch, dafs neben dem salpetrigsauren Ammoniak häufig auch noch Nitrite anderer Aminbasen, mit deren Studium und Untersuchung ich noch beschäftigt bin, gebildet werden. Um sich von der Gegenwart salpetrigsaurer Salze, z. B. in der bei Darstellung des s. g. Xanthokobaltnitrates abfallenden Mutterlauge zu überzeugen, kann man verschiedene Wege einschlagen. Zur Nachweisung der salpetrigen Säure bediene ich mich der Lösung des Cyankobaltkaliums, welche man erhält, indem man zu einer Kobaltlösung so lange Cyankalium fügt, bis sich das rothe Cyankobalt wieder gelöst hat; doch mufs ich über die weitere Anwendung noch einige Worte vorausschicken. Im Journal für practische Chemie Bd. XCI, S. 107 habe ich bereits in einer Notiz die Existenz einer neuen Kobaltverbindung — Nitrocyankobalt — mitgetheilt. Dieses entsteht, wenn man in die Cyankalium-Cyankobalt enthaltende Lösung die Dämpfe der salpetrigen Säure oder der Untersalpetersäure, nicht des Stickoxydes einleitet. Anstatt dieser freien Gase läfst sich auch sehr gut eine Lösung des Kaliumnitrites verwenden unter Zusatz weniger Tropfen Essigsäure. Im einen wie im anderen Falle färbt sich die Flüssigkeit schön orangerosa, während sie bei Anwendung concentrirter Lösungen fast blutroth gefärbt ist.

Diese Einwirkung der salpetrigen Säure auf Cyankobalt-Cyankalium läfst sich, passend angewandt, nicht allein als gute Reaction auf Kobalt und Blausäure, sondern auch auf salpetrige Säure benutzen. Ueber die Empfindlichkeit der Reactionen u. s. w. werde ich in der Zeitschrift für analytische Chemie nähere Mittheilungen machen.

Setzt man nun zu einer Probe der vorhin erwähnten Mutterlauge Cyankalium und dann einige Tropfen Essigsäure, so tritt augenblicklich die schöne orangerosa Farbe auf, welche nur salpetrige und Untersalpetersäure, nicht aber Salpetersäure und Stickoxyd hervorzurufen vermag. — Bringt man in der Kälte zu der Lösung eines „Xanthokobaltsalzes" Cyankalium oder Cyankobalt-Cyankalium, dann einige Tropfen Essigsäure, so tritt die erwähnte Reaction nicht ein, weil die salpetrige Säure inniger an die Base gebunden ist, wie in den gewöhnlichen Nitriten.

Läfst man jedoch Cyankalium in der Wärme auf die wässerige Lösung des salpetrig-salpetersauren Roseokobaltes wirken, so erfolgt Zersetzung, indem die orangegelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet. Die vorzüglichsten Endproducte der Zersetzung sind Kaliumnitrit, Kobalticyankalium, Kaliumnitrat und Ammoniak. Neben letzterem läfst sich durch den Geruch, wahrscheinlich durch Zersetzung des im Ueberschufs vorhandenen Cyankaliums, Blausäure resp. Cyanammonium erkennen. Die Umsetzung versinnlicht folgende Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} Co_2(\overset{'''}{H_3}N)_5 \\ 2\,\overset{'}{N}\Theta_2 . \overset{'}{N}\Theta \end{matrix}\right\}\Theta_3 + 6\,KCy = \left\{\begin{matrix} Co_2 \\ Cy_6 \\ K_3 \end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ K \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} N\Theta \\ K \end{matrix}\right\}\Theta + 5\,H_3N.$$

Um sich von der bei dieser Umsetzung auftretenden salpetrigen Säure zu überzeugen, kann man folgenden Versuch anstellen : In einem Proberöhrchen erhitzt man etwas von der Lösung des salpetrig-salpetersauren Roseokobaltoxydes mit einem kleinen Ueberschusse von Cyankalium und erhält so nach einigen Minuten eine farblose Flüssigkeit.

Giebt man jetzt so viel von der Lösung eines Kobaltsalzes (z. B. Chlorkobalt) hinzu, dafs sich das niederfallende Cyankobalt wieder im Ueberschusse des Cyankaliums löst, und setzt jetzt einen oder mehrere Tropfen Essigsäure hinzu, so entsteht sofort das prächtig orangerosafarbene Nitrocyankobalt.

2. *Salpetrig-oxalsaures Roseokobaltoxyd* (oxalsaures Xanthokobalt).

Obgleich durch die vorher mitgetheilten Versuche schon entschieden war, dafs in den s. g. Xanthokobaltsalzen nicht Stickoxyd, sondern salpetrige Säure enthalten ist, so habe ich, mehr um die Methode zur Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure auch bei Gegenwart von Oxalsäure zu prüfen, weitere Versuche angestellt. Diese ergaben zugleich, dafs die von Gibbs und Genth aufgestellte Formel für ihr oxalsaures Xanthokobalt nicht die richtige ist.

Nimmt man die von diesen Chemikern aufgestellte Formel : $NO_2 \frown 5 H_3N \frown Co_2O_3, 2 C_2O_3 + 5 HO$ als die richtige an, so enthielte diese Verbindung nur 1 Atom wirksamen Sauerstoff oder gleich 2,54 pC. Ist aber salpetrige Säure an Stelle von Stickoxyd, so müfsten 2 Atome wirksamer Sauerstoff oder = 5,08 pC. darin enthalten sein.

Versuch I. — 0,204 Grm. des nach völligem Auspressen noch mehrere Tage über Schwefelsäure getrockneten Salzes gebrauchten nach der früher mitgetheilten Methode bestimmt :

	CC. Zinnchlorür	CC. Jodlösung	CC. Zinnchlorür, corr.
	20,2	9,6	16,89
	21,0	12,0	16,86
	22,0	15,2	16,76
	24,0	20,8	16,83
	26,0	26,6	16,83
Im Mittel	22,64	16,84	16,83.

Relation der Zinnchlorürlösung zur Jodlösung wie
10 : 29.

Die Verbindung enthält daher wirksamen Sauerstoff

$$\frac{16{,}83 \,.\, 0{,}074523}{0{,}204} = 6{,}14 \text{ pC.}$$

Versuch II. — 0,2 Grm. der wie oben angegeben getrockneten Verbindung erforderten :

	CC. Zinnchlorür	CC. Jodlösung	CC. Zinnchlorür, corr.
	18,0	7,2	15,52
	18,5	8,8	15,47
	19,0	10,3	15,45
	20,0	13,4	15,38
Im Mittel	18,88	9,92	15,45.

Relation der Zinnchlorürlösung zur Jodlösung wie in Versuch I.

Der Gehalt an wirksamem Sauerstoff ist daher :

$$\frac{15{,}45 \,.\, 0{,}074523}{0{,}2} = 5{,}76 \text{ pC.}$$

Das Mittel beider Versuche ergiebt 5,95 pC.

Es wäre somit, wenn man die von Gibbs und Genth aufgestellte Formel gelten liefse, jedoch mit dem Unterschiede, dafs salpetrige Säure statt Stickoxyd in diesen Verbindungen fungirt, statt 5,08 pC. 5,95 pC. gefunden worden. Eine Differenz von fast 1 Procent liefs sich aber nach dem mit gröfster Sorgfalt angestellten Versuche nicht erklären; es mufste sonst eine Unrichtigkeit obwalten. Um aus dem gefundenen wirksamen Sauerstoff zunächst den Gehalt der Verbindung an Kobaltoxyd und salpetriger Säure zu erfahren, läfst sich folgender Ideengang einschlagen : Nennen wir die unbekannte Menge des Kobaltoxydes c, die der salpetrigen Säure s, so haben wir, da ein Molecul wirksamer Sauerstoff (16) ein Atom Kobaltoxyd (83) und ein Atom salpetrige Säure (38) anzeigt, folgende Proportion : $16 : (83 + 38) = 5{,}95 : c + s$, woraus $c + s = 44{,}31$. Bezeichnen wir nun mit m die im Kobaltoxyd enthaltene Menge wirksamen

Sauerstoff und mit n die in der salpetrigen Säure enthaltene, so ist $n + m = 5{,}95$ oder $n = 5{,}95 - m$.

Da in unserem Falle ein halbes Molecul des gefundenen Sauerstoffs einem Atom Kobaltoxyd entspricht, so ist $c = \frac{m \cdot 83}{8}$. Addiren wir die Werthe für c und s und setzen für n seinen Werth $5{,}95 - m$, so erhalten wir:

$$\frac{m \cdot 83}{8} + \frac{(5{,}95 - m)\,38}{8} = 44{,}31$$

und hieraus $m = 2{,}853$ und n somit 3,097. c ist daher $\frac{2{,}853 \cdot 83}{8} = 29{,}59$ und $s = 44{,}31 - 29{,}59 = 14{,}72$. Die Menge der in der Verbindung enthaltenen salpetrigen Säure betrug somit 14,72, die Menge des Kobaltoxydes 29,59 pC. Zur Controle dieser so berechneten Menge Kobaltoxyd wurde eine Bestimmung des Kobaltgehaltes der Verbindung vorgenommen, indem das mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknete Salz im Platintiegel mit concentrirter reiner Schwefelsäure vorsichtig zersetzt und das Kobalt als Kobaltsulfat gewogen wurde. Der Gehalt an Kobalt ergab sich hiernach bei zwei Bestimmungen zu 20,90 und 20,80 pC., entsprechend 29,33 pC. Kobaltoxyd. Zwei Bestimmungen auf anderem Wege (siehe Seite 46) gaben 20,76 und 21,07 pC. Kobalt, im Mittel 29,41 pC. Kobaltoxyd. Gibbs und Genth fanden 21,01 und 21,06 Kobalt, entsprechend 29,58 pC. Kobaltoxyd. Die Menge Oxalsäure, welche diese Chemiker fanden *), betrug nach zwei Versuchen 25,70 und 25,99 oder im Mittel 25,85. Diese Ergebnisse der Analyse zeigen aber, dafs das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd oder das Xanthokobaltoxalat sowohl salpetrige Säure enthält, als auch, dafs das Salz kein Krystallwasser enthält. Beide Punkte ergeben sich aus meinen oben angeführten Analysen

*) a. a. O. S. 59.

und letzterer selbst auch aus den Analysen von Gibbs und Genth. Das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd besitzt daher die Formel :

$$5\,H_3N\,.\,Co_2O_3,\ NO_3,\ C_4O_6 = \left.\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5 \\ \overset{''}{C_2}O_2\,.\,\overset{'}{N}O \end{matrix}\right\} O_3.$$

	Theorie			Versuche				
				Gibbs u. Genth	Braun			
Ammoniak	85	30,57		—	—	—	—	
Kobaltoxyd	83	29,86	43,53	29,58	29,33	29,41	29,59	44,31
Salpetrige Säure	38	13,67		—	—	—	14,72	
Oxalsäure	72	25,90		25,85	—	—	—	
	278	100,00.						

Beim Erhitzen wird das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd unter schwacher Verpuffung zersetzt, indem schwarzes Kobaltoxydul als Rückstand bleibt.

0,318 Grm. lieferten in geschlossenem Platintiegel erhitzt 0,084 Grm. eines schwarzen Oxydes (= 26,41 pC.), welches mit Wasserstoff reducirt 0,066 Grm. Kobalt = 20,76 pC. ergab.

0,465 Grm. gaben 0,1245 Grm. Rückstand = 26,8 pC. der Verbindung und 0,098 Grm. Kobalt = 21,07 pC.

Das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd läfst beim Glühen Rückstand, diesen als Kobaltoxydul betrachtet :

berechnet	gefunden	
26,97	26,41	26,80 pC..

Das Kobaltoxydul enthält :

	berechnet	gefunden			
Kobalt	78,67	78,57	78,71	78,64	im Mittel
Sauerstoff	21,33	21,43	21,29	21,36	
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die bei der Zersetzung des Salzes auftretende Kohlensäure bewirkt, dafs sich kein Kobaltoxydoxydul, sondern nur Kobaltoxydul bilden kann (vgl. Russel, diese Annalen CXXVI, 322). Auf diesem Wege läfst sich daher auch

reines Kobaltoxydul erhalten; doch empfiehlt sich derselbe, der Darstellung des Roseokobaltnitroxalates wegen, gerade nicht durch seine Einfachheit.

Die durch Erhitzen der Verbindung stattfindende Zersetzung läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$5\,H_3N.Co_2,\ NO_3,\ C_2O_3 = Co_2O + 2\,CO_2 + NO + 5\,H_3N.$$

Mit Cyankalium in wässeriger Lösung erhitzt, zeigt das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd ganz dasselbe Verhalten wie das entsprechende Salz der Salpetersäure. Die Umsetzung versinnlicht das Schema:

$$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}(H_3N)_5 \\ \overset{''}{C_2O_2}.NO \end{matrix}\right\}O_3 + 6\,KCy = \left\{\begin{matrix} Co_2 \\ Cy_6 \\ K_3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} NO \\ K \end{matrix}\right\}O + 5\,H_3N.$$

Die salpetrige Säure kann hierbei ganz auf die oben angeführte Art nachgewiesen werden.

3. *Salpetrigsaures Roseokobaltferrocyanür* (Ferrocyanxanthokobalt).

Fügt man zu der Lösung von reinem salpetrig-salpetersaurem Roseokobaltoxyd eine Lösung von reinem Blutlaugensalz, so erhält man nach kurzer Zeit schön orangerothe, glänzende prismatische Krystalle einer Ferrocyanverbindung des Roseokobaltoxydes, welche von ihren Entdeckern „Ferrocyanxanthokobalt“ bezeichnet wurde. Ist das Aminnitrat jedoch nicht vollständig rein, so erhält man keine Krystalle, sondern die Flüssigkeit trübt sich und setzt nach einiger Zeit einen lachsfarbigen Niederschlag ab. Es tritt hier offenbar eine Zersetzung ein, die sich nach meinen Beobachtungen auch dadurch kundgiebt, dafs ein Theil des Ferrocyans sich in Ferridcyan umwandelt.

Gibbs und Genth berechnen aus ihren Analysen als einfachste Formel für das Ferrocyanxanthokobalt:

$$NO_2\frown.5\,H_3N\frown Co_2O,\ Cy_2 + FeCy + 7\,HO.$$

Nach den vorstehenden Untersuchungen ist aber nicht NO_2, sondern NO_3 in diesen Kobaltaminverbindungen enthalten und auch die eben erwähnte Cyanverbindung mufs, da sie durch Wechselzersetzung des Ferrocyankaliums mit dem salpetrig-salpetersauren Salze entstand, die enger an die Base gebundene salpetrige Säure enthalten. Die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs nach der früher mitgetheilten Methode ergab bei dieser Cyanverbindung keine übereinstimmenden Resultate. Jedoch wurde eine Bestimmung der zwei Bestandtheile Eisen und Kobalt vorgenommen und gefunden, dafs beide zusammen 24,6 pC. der Verbindung betragen. Das Eisen wurde vom Kobalt durch essigsaures Natron getrennt, es wurden gefunden 8,21 pC., doch zeigte es noch in Spuren einen Gehalt von Kobalt. Aus der Differenz 24,60 — 8,21 ergiebt sich letzteres zu 16,39 pC. — Diese Werthe, welche mit den von Gibbs und Genth ermittelten übereinstimmen, führen zu der Formel :

$$5\,H_3N\,.\,Co_2O,\ Cy_2,\ NO_3,\ FeCy_2 + 6\,HO$$

oder verdreifacht zu der Formel :

$$5\,H_3N\,.\,Co_2O_3,\ 3\,NO_3 + 2\,(5\,H_3\overset{'''}{N}\,.\,Co_2Cy_3) + 3\,FeCy.$$

Typisch geschrieben würde sich diese Verbindung von den gemischten Typen Wasserstoff und Wasser ableiten lassen oder von dem Typus der Ferrocyanwasserstoffsäure *) und dem Typus Wasser secundäre Form :

$$\left.\begin{matrix} Fe_2 \\ (\Theta_6N)_6 \\ H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix} Fe_2 \\ (\Theta_6N)_6 \\ 2\,(\overset{'''}{Co_2A_5}) \\ 2\,N\overset{'}{\Theta} \end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Eine so formulirte Cyanverbindung steht aber bis jetzt ganz isolirt da. Sie kann aber recht gut mit den Cyaneisenverbindungen verglichen werden, indem man sie als die

*) Vgl. diese Annalen CXXV, 166.

Doppelverbindung eines dem Berlinerblau in seiner Zusammensetzung correspondirenden Ferrocyanroseokobalts mit dem neutralen salpetrigsauren Roseokobaltoxyd auffafst :

$$\left\{\begin{matrix} 3\,Fe_2 \\ 3\,\Theta_6N_6 \\ 4\,\overset{'''}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5 \\ 3\,\overset{'}{N}\Theta \end{matrix}\right\}\Theta_3\right)$$

Wie diefs Ferrocyankobalt für sich bis jetzt noch nicht mit Sicherheit gekannt ist, so konnte auch das Nitrit für sich bis jetzt noch nicht erhalten werden; doch glaube ich, die erstere beider Verbindungen bereits unter den Händen zu haben. Wie früher schon (a. a. O. S. 167) berichtet, entsteht beim Zusammenbringen einer Lösung von Ferrocyankalium und wasserfreiem Roseokobaltchlorid ein chocoladebrauner Niederschlag, welchen ich als ein mit dem Berlinerblau correspondirendes Ferrocyanroseokobalt $\left\{\begin{matrix} 3\,Fe_2 \\ 3\,\Theta_6N_6 \\ 4\,(\overset{'''}{Co_2}A_5) \end{matrix}\right\}$ betrachte. Bei der Schwierigkeit, diese Verbindung vollkommen rein von Zersetzungsproducten zu erhalten, ist es mir trotz vielfacher Bemühungen noch nicht gelungen, übereinstimmende analytische Resultate zu erzielen. Hat die Verbindung wirklich die oben angeführte Zusammensetzung, worauf der durch die Analyse gefundene Gehalt an Eisen und Kobalt allerdings hindeutet, so mufs sich dieselbe durch Umsetzung dreier Molecule Ferrocyankalium mit vier Moleculen Kobaltipentaminchlorid bilden :

$$3\left\{\begin{matrix} Fe_2 \\ \Theta_6N_6 \\ K_4 \end{matrix}\right\} + 4\left.\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3\,Fe_2 \\ 3\,\Theta_6N_6 \\ 4\,\overset{'''}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\} + 12\,KCl.$$

Als ich die äquivalenten Mengen beider Körper in der Wärme mit einander vereinigte (um vielleicht auf diesem Wege ein reineres Präparat zu erhalten), entstand ein grün gefärbter Niederschlag, welcher sich an der Luft allmälig

dunkler färbte und endlich eine dunkelbraune Farbe zeigte. Die abfiltrirte Flüssigkeit war klar und von orangerother Farbe; nach einiger Zeit trübte sich dieselbe, zeigte schwachen Geruch nach Ammoniak und setzte einen braunen Niederschlag ab. Bemerkenswerth ist hierbei, dafs das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure keine Fällung mit Eisenchlorid, wohl aber mit Eisenchlorür gab. Diefs zeigt, dafs wenigstens ein Theil der Verbindung in der Art eine weitere Veränderung erlitten hat, als eine Ferricyanverbindung neben freigewordenem Ammoniak gebildet wurde. — Berücksichtigt man, dafs das Ferricyanroseokobalt in der Wärme ganz ähnliche Erscheinungen darbietet, so läfst sich mit einiger Sicherheit annehmen, dafs bei der Umsetzung des Blutlaugensalzes mit Kobaltipentaminchlorid zuerst Ferricyanroseokobalt gebildet wird, welches dann zum gröfsten Theile in Ferrocyanroseokobalt zerfällt :

$$9\left\{\begin{matrix} Fe_2 \\ \Theta_6N_6 \\ K_4 \end{matrix}\right\} + 12\left\{\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} = 9\left\{\begin{matrix} \overset{'''}{fe_2} \\ \Theta_6N_6 \\ \overset{'''}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\} + 3\,(\overset{'''}{Co_2}A_5) + 36\,KCl$$

$$\text{und}\ 9\left\{\begin{matrix} Fe_2 \\ \Theta_6N_6 \\ \overset{'''}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\} + 3\,\overset{'''}{Co_2}A_5 = 3\left\{\begin{matrix} 3\,Fe_2 \\ 3\,\Theta_6N_6 \\ 4\,\overset{'''}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\}$$

Die directe Darstellung des salpetrigsauren Roseokobaltferrocyanürs durch Einwirkung der aus Amylum und Salpetersäure entwickelten Dämpfe von Untersalpetersäure auf ammoniakalisches Wasser, worin fein gepulvertes Ferricyanroseokobalt suspendirt worden, gelang nicht; als Ferrocyankobalt so behandelt wurde, entstand ein braunschwarzes bis cacaofarbiges Pulver, welches alle Eigenschaften des Ferricyankobalt-Ammoniaks zeigte.

Läfst man auf ein Molecul wasserfreies Roseokobaltchlorid 3 Molecule Kaliumnitrit in zugeschmolzenen Glasröhren auf einander einwirken, so resultiren, wie ich bereits früher schon erwähnt habe, braungelbe prismatische Krystalle, welche ver-

muthlich das mit dem Ferrocyanroseokobalt zu salpetrigsaurem Ferrocyanroseokobalt verbundene Roseokobaltnitrit darstellten :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\ Cl_3\end{matrix}\right\} + 3\left.\begin{matrix}K\\ N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\ 3\,\overset{'}{N}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\,KCl.$$

Die Analyse, welche jedoch wegen Mangel an Material auf Vollständigkeit noch keinen Anspruch machen kann, ergab, dafs die Verbindung chlorhaltig ist und dafs nach den Bestimmungen des Kobalts und der salpetrigen Säure der Verbindung sehr wahrscheinlich die Formel :

$$4\,H_3N,\ Co_2O_2,\ 2\,NO_3,\ Cl = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4\\ 2\,\overset{'}{N}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2 \atop Cl$$

zukommt.

Hiernach erscheint es als sehr wahrscheinlich, dafs noch andere Kobaltaminverbindungen existiren, welche in derselben Beziehung zu den Fuscokobaltsalzen stehen, wie die s. g. Xanthokobaltsalze zu den Roseokobaltsalzen. Mit dem genaueren Studium dieser Verbindungen bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

Nachdem durch vorstehende Untersuchungen auf experimentellem Wege dargethan worden, dafs die s. g. Xanthokobaltsalze salpetrige Säure enthalten, bleibt uns noch übrig, daran einige Bemerkungen über die Formulirung dieser Verbindungen zu knüpfen. Für die Betrachtung der s. g. Xanthokobaltsalze als Roseokobaltoxydsalze, welche als constanten Bestandtheil salpetrige Säure (oder als Säureradical Nitrosyl $N\Theta$) enthalten, führe ich folgende Gründe an :

1) Durch Einwirkung der salpetrigen Salpetersäure auf die neutralen oder die basischen (Purpureosalze) Roseokobaltsalze entstehen durch Aufnahme von salpetriger Säure die s. g. Xantho- oder die salpetrigsauren Roseokobaltoxydsalze :

$$\left.\begin{matrix}2\,\overset{'''}{Co_2}A_6\\ 3\,\overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 2\,\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = 2\,\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_6\\ \overset{''}{S}\Theta_2.\overset{'}{N}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

oder :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_6\\ Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 3\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_6\\ 2\,\overset{'}{N}\Theta_2.\overset{'}{N}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}N\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + 3\,HCl.$$

2) Durch Säuren zerfallen die s. g. Xanthokobaltsalze bei Anwendung von Wärme in die neutralen oder basischen Roseokobaltoxydsalze, wobei die salpetrige Säure wie die andere Säure ausgetrieben wird, z. B. :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_6\\ 2\,\overset{'}{N}\Theta_2.\overset{'}{N}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\,HCl = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_6\\ Cl_3\end{matrix}\right\} + 2\,\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}N\Theta\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

3) Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure u. s. w. zerlegen schon in der Kälte die s. g. Xanthokobaltsalze und machen die salpetrige Säure, jedoch ohne Aufbrausen, allmälig frei. Sie zeigen in dieser Beziehung von den gewöhnlichen salpetrigsauren Salzen ein abweichendes Verhalten.

4) Die s. g. Xanthokobaltsalze ähneln in dem sub 3 Mitgetheilten dem salpetrigsauren Kobaltoxydkali, welches durch Säuren in der Kälte auch nicht merklich angegriffen wird. — Dafs das salpetrigsaure Kobaltoxydkali durch Säuren (wenn diese nicht höchst concentrirt angewandt werden) seine salpetrige Säure nicht leicht abgiebt und abgeben kann, geht unter Anderem aus einer Entstehungsweise dieses Salzes hervor. Läfst man z. B. auf die Lösung von 2 Moleculen Kobaltsulfat und 3 Mol. Kaliumsulfat die Dämpfe von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure einwirken, so entsteht nach einiger Zeit unter Freiwerden von Schwefelsäure und Salpetersäure salpetrigsaures Kobaltoxydkali :

$$2\,\left.\begin{matrix}K_2\\ S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}Co_2\\ S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 6\,\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 3\,H_2\Theta$$

$$= \left(\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}\\ H(\overset{'}{N}\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}K_3\\ (\overset{'}{N}\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3\right) + \left.\begin{matrix}KH\\ S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,\left.\begin{matrix}H_2\\ S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3\,\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta + N\Theta.$$

Betrachtet man diese verschiedenen Reactionen und vergleicht die Xanthokobaltsalze mit dem salpetrigsauren Kobaltoxydkali z. B., so ergiebt sich, dafs die salpetrige Säure darin ziemlich innig an die Basis gebunden ist. Diese starke Verwandtschaft der salpetrigen Säure zu Kobaltoxyd macht es auch erklärlich, dafs bei der Wechselzersetzung eines Xanthokobaltsalzes mit einem anderen Salze die salpetrige Säure nicht substituirt wird :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5 \\ \overset{''}{S}\Theta_2 . \overset{'}{N}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 2\,BaCl = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5 \\ N\Theta \\ Cl_2\end{matrix}\right|\Theta + \left.\begin{matrix}Ba_2 \\ \overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 .$$

Eine durchaus hiervon verschiedene Ansicht über die Zusammensetzung der s. g. Xanthokobaltoxydsalze finden wir im CXXIII. Bd. S. 34 dieser Annalen ausgesprochen. Dort glaubt man nicht annehmen zu dürfen, dafs etwa das dritte acide Wasserstoffäquivalent in den Purpureokobaltsalzen durch Säureradical ersetzt wird, „denn in diesem Falle müfste ein Roseosalz entstehen und die Eigenschaften der Xanthosalze sind ja von den Roseosalzen wesentlich verschieden.“ Aber worin liegt denn die Verschiedenheit? Doch nur darin, dafs die Xanthokobaltsalze als constante Säure salpetrige Säure enthalten, oder darin, dafs das eine acide Wasserstoffäquivalent in den basischen Roseokobaltoxydsalzen (den Purpureosalzen) durch das Säureradical $N\Theta$ substituirt wird. — Die Beziehungen, welche zwischen den s. g. Xanthokobalt- und den basischen Roseokobaltsalzen herrschen, werden durch die nach dieser Ansicht aufgestellten Formeln vollkommen angedeutet. Für die Roseokobalt- oder die Kobaltipentaminsalze können wir folgende generelle Formeln aufstellen :

$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5 \\ R_3\end{matrix}\right\|\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5 \\ R_2H\end{matrix}\right\|\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5 \\ R_2N\Theta\end{matrix}\right\|\Theta_3$
Neutrale Roseokobaltsalze.	Basische Roseokobaltsalze.	Salpetrigs. Roseokobaltsalze.
(Roseokobaltsalze nach Gibbs u. Genth.)	(Purpureokobaltsalze nach G. u. G.)	(Xanthokobaltsalze nach G. u. G.)

R bedeutet ein einatomiges Säureradical.

Man kann, wie früher schon (a. a. O. S. 176) angedeutet worden, die Xanthokobaltsalze auch so durch Formeln ausdrücken, dafs sie als die Doppelverbindungen von Roseokobaltsalzen mit salpetrigsaurem Roseokobalt erscheinen. Das salpetrig-oxalsaure Roseokobalt wäre dann :

$$\left(\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\overset{'''}{Co_2}A_5\\ 3\,\overset{''}{C_2}\Theta_2\end{array}\right\}\Theta_3\\ \left.\overset{'''}{Co_2}A_5\right\}\Theta_3\end{array} + \left.\begin{array}{l}\overset{'''}{Co_2}A_5\\ 3\,N\Theta\end{array}\right\}\Theta_3\right).$$

Bei einer Wechselzersetzung würde dann das salpetrigsaure Roseokobalt seine Säure nicht austauschen, sondern nur die Säure des anderen Roseokobaltsalzes, hier z. B. die Oxalsäure, in Action treten.

Ueber das vierfach-basische kohlensaure Aethyl;

von *Henry Bassett.*

(Gelesen vor der Chemical Society zu London.

In dem Anfang des vorigen Jahres veröffentlichte ich *) eine kurze Mittheilung bezüglich einiger Versuche über das von Williamson und Kay **) beschriebene basische ameisensaure Aethyl, in welcher ich eine abgeänderte Darstellungsweise beschrieb, nach welcher diese Verbindung in grofser Menge erhalten werden kann, nämlich durch Zusatz von Natrium zu einer Mischung von Chloroform und wasser-

*) Chemical News VII, 158.

**) Proceedings of the London Royal Society, Juni 1854 (diese Annalen XCII, 346).

freiem Alkohol. Ich habe seitdem beobachtet, dafs bei dem Zusatz einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zu Chloroform eine beträchtliche Menge Gas sich entwickelt, welches fast ganz aus Kohlenoxyd besteht, und dafs die Menge des sich bildenden basischen ameisensauren Aethyls viel kleiner ist. Es beruht diefs auf der Zersetzung eines Theils des basischen ameisensauren Aethyls durch das Natriumäthylat, während bei dem Zusatz des Natriums zu der Mischung von Alkohol und Chloroform immer ein Ueberschufs des letzteren vorhanden ist, wodurch die erwähnte Zersetzung und der darauf beruhende Verlust vermieden wird.

Die secundäre Reaction kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$2\,\left.\begin{matrix}CH'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = CO + CHNaO_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + 3\,\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

bas. ameisens. Aethyl

und in Beziehung auf diese Gleichung will ich noch bemerken, dafs sie die Bildung von Aether und Alkohol erklärt, welche Williamson bei der Anwendung von trockenem Natriumäthylat wahrgenommen hatte. Das ameisensaure Salz läfst sich in der wässerigen Lösung des nach dem Abdestilliren des Alkohols gebliebenen Rückstandes mittelst der gewöhnlichen Reagentien leicht nachweisen.

Nach der Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür bleibt eine geringe Menge eines brennbaren Gases, und dieses ist wahrscheinlich Aethylen, da Hermann *), welcher das durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bromoform entstandene Gas analysirt hat, angiebt, dafs dasselbe aus Kohlenoxyd nebst einer Spur von, seiner Meinung nach durch katalytische Wirkung gebildetem Aethylen besteht.

---

*) Diese Annalen XCV, 211.

Während dieser Versuche kam mir natürlich die Idee, die Einwirkung des Natriumäthylats auch auf einige andere, dem Chloroform mehr oder weniger nahe stehende Chlorverbindungen zu untersuchen, aber unglücklicherweise werden die von dem Chloräthyl sich ableitenden chlorhaltigen Derivate und die verschiedenen Chlorkohlenstoffe entweder überhaupt nicht oder doch nur sehr schwach durch das Natriumäthylat angegriffen, mindestens unterhalb der Temperatur, bei welcher das Natriumäthylat für sich Zersetzung erleidet. Doch gelang es mir bei Anwendung von Chlorpikrin, welches mit grofser Leichtigkeit angegriffen wird, eine Verbindung zu erhalten, die nach Zusammensetzung, Eigenschaften und Zersetzungen als vierfach-basisches kohlensaures Aethyl zu betrachten ist.

Die Einzelnheiten des von mir befolgten Verfahrens sind die nachstehenden.

40 Grm. Chlorpikrin werden mit 10 Unzen wasserfreiem Alkohol in einem Kolben gemischt, auf welchen eine verticale Kühlröhre aufgesetzt wird. Der Kolben wird auf ein Wasserbad gesetzt und die Temperatur auf den Siedepunkt des Alkohols gesteigert. 24 Grm. Natrium werden dann nach und nach, in Portionen von je etwa $^1/_2$ Grm., zugesetzt, und die Temperatur fortwährend hoch gehalten, da die Einwirkung nicht so leicht wie bei Chloroform vor sich geht. Der Alkohol wird dann im Wasserbad abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst, wo eine ölige Flüssigkeit sich oben ausscheidet. Die Einwirkung erfolgt gemäfs der folgenden Gleichung :

$$CNO_2Cl_3 + 4\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = 3NaCl + NaNO_2 + \left.\begin{matrix}C''''\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$$

vierfach-basisches kohlensaures Aethyl.

Aufser Chlornatrium und salpetrigsaurem Natrium enthält die wässerige Lösung auch etwas kohlensaures Natrium,

dessen Bildung unzweifelhaft auf einer secundären Zersetzung eines Theils des öligen Productes beruht :

$$\left.\begin{matrix}C''''\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = Na_2CO_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Der Geruch nach Aether ist bei den ersten Portionen des alkoholischen Destillats deutlich wahrnehmbar.

Das während der Einwirkung sich entwickelnde Wasserstoffgas reagirt alkalisch, in Folge der Beimischung von Ammoniak, das von der Reduction des Chlorpikrins herrührt. Durch Einleiten des Gases in verdünnte Chlorwasserstoffsäure wurde eine Lösung erhalten, welche auf Zusatz von Platinchlorid ein Salz sich ausscheiden liefs, das mit folgendem Resultate analysirt wurde :

0,5195 Grm. gaben 0,229 Platin, entsprechend 44,08 pC. Pt.
Für Ammoniumplatinchlorid berechnen sich 44,17 „ „

Die über der wässerigen Lösung sich abscheidende ölige Flüssigkeit wird gewaschen, mittelst Chorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt. Auf diese Art wird die Substanz im reinen Zustand erhalten als ein farbloses Oel von 0,925 spec. Gewicht, welches bei 158 bis 159^0 siedet und einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt. Sie ergab bei der Analyse die folgenden Resultate :

1) 0,2835 Grm. gaben 0,584 Kohlensäure und 0,2665 Wasser.
2) 0,2853 „ „ 0,586 „ „ 0,269 „

Diese Resultate stimmen sehr nahe mit den von der Theorie geforderten überein, wie die folgende Vergleichung der gefundenen mit den nach der Formel $\left.\begin{matrix}C''''\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$ sich berechnenden Zahlen zeigt :

	gefunden		berechnet
	1)	2)	
Kohlenstoff	56,18	56,02	56,25
Wasserstoff	10,44	10,48	10,41.

Da die Substanz ziemlich schwierig verbrennt, waren längere Röhren als gewöhnlich zu nehmen; körniges Kupferoxyd wurde angewendet und Sauerstoff am Ende der Verbrennung durch die Röhren geleitet.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab folgendes Resultat:

Differenz im Gewicht des Kolbens	0,519 Grm.
Temperatur der Luft	10,5°
Temperatur des Dampfs	204°
Rückständig gebliebene Luft	3,25 CC.
Capacität des Ballons	141,5 CC.

Aus diesen Daten bestimmt sich die Dampfdichte = 6,80; die nach der Formel $\left.\begin{matrix}C''''\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$ sich berechnende ist 6,65.

Ein kleines Stück Natrium wurde in dem Dampf zum Glühen erhitzt und das Product sorgfältig auf Stickstoff und Chlor geprüft, aber nicht eine Spur eines dieser Elemente gefunden.

Bei dem Kochen einer kleinen Menge der Substanz mit alkoholischer Kalilösung wurde eine beträchtliche Menge kohlensaures Kalium ausgeschieden.

10 Grm. der öligen Substanz wurden bei 100° etwa 6 Stunden lang mit 8 Grm. Borsäure-Anhydrid digerirt, und die resultirende Lösung zur Trockne abdestillirt. Das Destillat wurde zur Beseitigung mit übergerissener Spuren von Borsäure-Aether mit verdünnter Kalilösung und dann mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt. Fast Alles ging zwischen 124 und 126° über; der Siedepunkt des gewöhnlichen Kohlensäure-Aethers ist 125°. Die Identität beider Substanzen wird noch durch folgende Analyse des in angegebener Weise erhaltenen Products bestätigt.

0,3215 Grm. gaben 0,596 Kohlensäure und 0,247 Wasser.

	gefunden	berechnet nach $(C_2H_5)_2CO_3$
Kohlenstoff	50,56	50,85
Wasserstoff	8,54	8,47.

Die Reaction läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$\left.\begin{matrix}C'''' \\ (C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,B_2O_3 = \underset{\text{2 f.-bors. Aethyl}}{(C_2H_5)_2B_4O_7} + (C_2H_5)_2CO_3,$$

und sie ist ähnlich der für basisches ameisensaures Aethyl stattfindenden, bei welcher letzteren gewöhnlicher Ameisensäure-Aether gebildet wird.

Die vorhergehenden Resultate lassen, wie ich glaube, keinen Zweifel darüber, dafs die eben in Rede stehende Substanz wirklich ein vierfach-basisches kohlensaures Aethyl ist; und die Entdeckung analoger Aetherarten mag vernünftiger Weise erwartet werden.

Die für Williamson's dreifach-basisches ameisensaures Aethyl nächststehende homologe Verbindung, das dreifach-basische essigsaure Aethyl, wird wohl aller Wahrscheinlichkeit nach entstehen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Malaguti's s. g. zweifach-gechlorten Aether, in folgender Weise :

$$\underset{\text{2 f.-gechlorter Aether}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3''' \\ C_2H_3'''\end{matrix}\right|\begin{matrix}O \\ Cl_4\end{matrix}} + 4\left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ Na\end{matrix}\right\}O = 4\,NaCl + \underset{\text{Essigsäure-Aether}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3''' \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{3 f.-bas. essigs. Aethyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3''' \\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

Im Zusammenhang hiermit mag die bekannte Thatsache erwähnt werden, dafs das specifische Gewicht der krystallisirbaren Essigsäure bis zu einem gewissen Punkte durch Zusatz von Wasser vergröfsert wird; und diese anscheinende Anomalie könnte als eine Neigung zur Bildung eines analog constituirten Hydrats anzeigend betrachtet werden, da der Säure mit dem gröfsten specifischen Gewichte die Zusammensetzung $C_2H_4O_2 . H_2O$ zukommt, welche sich auch $\left.\begin{matrix}C_2H_3''' \\ H_3\end{matrix}\right\}O_3$

schreiben läfst. Valeriansäure soll stets in Form eines analog zusammengesetzten Hydrats erhalten werden, wenn die Lösung eines valeriansauren Salzes durch eine Säure zersetzt wird.

Der gewöhnliche Ameisensäure-Aether und das dreifach-basische ameisensaure Aethyl stehen in bemerkenswerther Beziehung zu den Glyceriden und den von Reboul*) beschriebenen Glycid-Aetherarten :

$$\left.\begin{matrix} CH''' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} CH''' \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

Ameisensäure-Aether — 3f.-bas. ameisens. Aethyl

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

Glycid-Aether — Triäthylin.

Die Existenz von zwei bestimmten Reihen isomerer Körper wird auf diese Art wahrscheinlich, deren eine sich von den dreiatomigen Alkoholen und die andere von den fetten Säuren ableitet; und es möchte Interesse bieten festzustellen, ob die Einwirkung von Borsäure-Anhydrid aus den Glyceriden direct die Glycid-Aether entstehen läfst.

Zum Schlusse möchte ich noch einige Bemerkungen machen, welche veranlafst sind durch die Zusammensetzung der best bestimmten basischen Salze einiger der von Alkoholen sich ableitenden Säuren. Es lassen sich die letzteren in zwei Klassen theilen : in solche, deren normale Basicität kleiner ist als ihre Atomigkeit, und in solche, für welche die Basicität und die Atomigkeit gleich sind. Die meisten basischen Salze, welche durch die Säuren der ersten Klasse gebildet werden, enthalten eben so viel Metallatome als die Zahl der Wasseratome ist, von welcher sich der als Ausgangspunkt dastehende Alkohol ableitet. Als Beispiele mögen erwähnt werden die zweifach-basischen milchsauren Salze, die basi-

*) Ann. chim. phys. [3] LX, 1 (diese Annalen, Suppl.-Bd. I, 218).

schen äpfelsauren Salze von Kupfer und Zink, welche drei Atome Metall enthalten, einige basische weinsaure und citronsaure Kupfersalze, welche vier Atome Metall enthalten, und ein basisches zuckersaures Bleisalz, welches sechs Metallatome enthält. — In den meisten basischen Salzen der zweiten Klasse ist die Zahl der Metallatome gröfser, als die Zahl der Wasseratome, von welcher sich der als Ausgangspunkt dastehende Alkohol ableitet, und eben so grofs wie der Atomwerth des Alkoholradicals nach der Veränderung durch Hinwegnahme von Wasserstoff. Als Beispiele mögen angeführt werden die best bestimmten basischen Blei- und Kupfersalze der fetten Säuren, welche bezüglich ihrer Zusammensetzung dem dreifach-basischen ameisensauren Aethyl ähnlich sind, die dem vierfach-basischen kohlensauren Aethyl entsprechenden kohlensauren Metallsalze, und verschiedene basische oxalsaure und bernsteinsaure Salze, welche sechs Atome Metall enthalten; die diesen Salzen entsprechenden Aetherarten bleiben noch zu entdecken.

Carballylsäure aus Aconitsäure;

von Dr. *H. Wichelhaus.*

Dafs aus Aconitsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam eine wasserstoffreichere Säure gebildet werde, hat Kekulé gelegentlich seiner allgemeinen Untersuchungen über organische Säuren bereits angegeben *).

Bald darauf wurde dieselbe Thatsache, als von Dessaignes beobachtet, bekannt**). Dieser überläfst die nähere

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. II, 110.

**) Daselbst II, 188.

Untersuchung des Productes Kekulé und giebt nur seine Analysen an, nach denen demselben entweder die Formel $\Theta_6H_8\Theta_6$ oder $\Theta_6H_{10}\Theta_6$ zukommen müsse.

Wäre die erstere dieser Formeln die richtige, so hätte die neue Säure gleiche Zusammensetzung mit einer vor Kurzem von Simpson *) auf synthetischem Wege aus Cyanallyl dargestellten Säure, die von dem Entdecker nicht benannt worden ist. Kekulé hat derselben den Namen Carballylsäure gegeben und gleichzeitig die Vermuthung ausgesprochen, dafs sie identisch sei mit der aus Aconitsäure entstehenden **).

Diese Vermuthung zu bestätigen, mögen die folgenden Notizen dienen, die unter Kekulé's Leitung gesammelt wurden.

Die zu den Versuchen verwandte Aconitsäure wurde auf dem gewöhnlichen Wege aus Citronensäure erhalten; zum Zwecke der Reinigung durch den Aether hindurchzugehen, erschien nicht zweckmäfsig, wie diefs schon mehrfach bemerkt worden ist. Aus dem Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff ein hinlänglich reines Product abgeschieden. — In Betreff der Darstellung der neuen Säure sei bemerkt, dafs es ungeeignet erschien, das durch Einwirkung von Natriumamalgam erhaltene Natronsalz mit Salzsäure zu zersetzen und die Trennung der freien Säure von Chlornatrium durch Aether zu bewirken, weil in die ätherische Lösung eine harzartige Materie mit übergeht, die von der Darstellung der Aconitsäure herrührt und nicht nur für diese letztere eine gute Krystallisation unmöglich macht, sondern auch noch die neue Säure, statt zu Krystallen, stets zu einer gummiartigen Masse erstarren läfst.

---

*) Diese Annalen CXXVIII, 352.

**) Kekulé, Lehrbuch II, 187 u. 329.

Es wurde daher vorgezogen, das Natronsalz in stark verdünnter Lösung mit Bleizucker zu fällen und das in Wasser nur sehr unbedeutend lösliche Bleisalz stark auszuwaschen, um es dann mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Doch auch das so erhaltene Product war nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch nicht hinlänglich rein, um bei der Verbrennung genaue Resultate zu geben : es hält mit Hartnäckigkeit von jener harzartigen Materie zurück, die ihm auch durch Thierkohle nicht vollständig zu entziehen ist, und aufserdem schliefsen die Krystallgruppen Spuren einer unverbrennlichen, bleihaltigen Substanz ein. Es wurde defshalb nochmals in Salz und zwar in Silbersalz verwandelt; daraus erhält man dann durch Schwefelwasserstoff eine Säure, deren Aussehen bereits eine bedeutend gröfsere Reinheit bekundet. Sie krystallisirt in durchsichtigen Gruppen von prismatischem Habitus. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten :

	I.	II.	III.
Ꞓ	40,42	40,66	40,72
H	4,58	4,66	4,64
Θ	—	—	—

Wenn diese Zahlen auch nicht vollkommen mit den aus der Formel $C_6H_8\Theta_6$ berechneten :

Ꞓ	40,90
H	4,54
Θ	54,56
	100,00

übereinstimmen, so lassen sie doch über die Zusammensetzung des fraglichen Körpers keinen Zweifel : es läfst sich keine andere Formel, als die angegebene, daraus ableiten. Versuche, dieselben durch schärferes Trocknen oder Umkrystallisiren der Substanz zu vervollkommnen, blieben erfolglos. Der Grund davon mufs in der erwähnten Schwierigkeit, das Product absolut rein von anhängenden Verunreinigungen darzustellen, gesucht werden.

Wie Simpson, so habe auch ich die Zusammensetzung des Silbersalzes der Formel : $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_3\\Ag_3\end{matrix}\right\}O_3$ entsprechend gefunden :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C	14,48	14,23	—	—
H	1,00	1,17	—	—
O	19,33	—	—	—
Ag	65,19	—	65,02	65,17
	100,00.			

Auch die Eigenschaften anderer Salze der aus Cyanallyl erhaltenen Säure, die Löslichkeit des Bleisalzes in Essigsäure, die Ausscheidung des Kalk- und Barytsalzes aus wässeriger Lösung durch Alkohol wurden an den Salzen der neuen Säure genau entsprechend beobachtet. Der Schmelzpunkt endlich, den Simpson für seine Säure auf etwa 158° angiebt, zeigte sich hier bei 157°. Die Identität der beiden Säuren kann daher wohl kaum in Zweifel gezogen werden, so dafs für beide der Name Carballylsäure gelten kann.

Die Carballylsäure ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Was ihre Salze anbetrifft, so läfst sich über Krystallisation und andere wünschenswerthe Eigenschaften derselben durchschnittlich nur Negatives berichten : eine syrupartige Consistenz ist bei den meisten das Resultat, nicht nur des raschen Eindampfens, sondern auch der allmäligsten Verdunstung. Die schliefslich festwerdende Masse zeigt dann zuweilen unter dem Mikroscope krystallinische Structur : so von den Kalisalzen dasjenige, welches durch Zusatz von $1^1/_2$ Säure zu 1 Basis dargestellt war, dessen Zusammensetzung also durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_3\\HK_2\end{matrix}\right\}O_3$ ausgedrückt wird, und ein Ammoniaksalz, das durch Neutralisiren erhalten war, aber sauer reagirt, also beim Verdunsten Ammoniak verliert

Eigenthümlich und bemerkenswerth ist das Verhalten der Carballylsäure gegen Eisenoxydsalze. Versetzt man nämlich beispielsweise Eisenchloridlösung mit einer Lösung der Säure, so zeigt sich alsbald eine Trübung, die beim Kochen oder längeren Stehen in einen voluminösen Niederschlag übergeht. Die Farbe desselben, die weit heller, als die des Eisenoxyds ist, läfst ihn bereits als organisches Salz erkennen : es wurde versucht, den Eisengehalt dieses Salzes durch Glühen, Auflösen und Fällen des Rückstandes zu bestimmen. Zwei Analysen, die mit von verschiedenen Darstellungen herrührenden Mengen angestellt wurden, ergaben 26,84 pC. Fe und 26,27 pC. Fe, während sich für $\left.\begin{matrix}\mathrm{G_6H_5\Theta_3}\\ \mathrm{Fe_3}\end{matrix}\right\}\Theta_3$ 32,68 pC. Fe und für $\left.\begin{matrix}\mathrm{G_6H_5\Theta_3}\\ \mathrm{HFe_2}\end{matrix}\right\}\Theta_3$ 24,34 pC. Fe berechnen.

Bei der Uebereinstimmung der beiden Analysen scheint es weniger wahrscheinlich, dafs der entstehende Niederschlag ein Gemenge aus den Salzen der beiden obigen Formeln ist, als vielmehr, dafs anfänglich nur dreibasisches Salz gebildet wird, dem dann die freiwerdende Salzsäure wiederum etwas Eisen entzieht; die beiden, ungefähr gleich starken Säuren machen sich gleichsam die Base streitig und die eine erhält nur defshalb den gröfseren Antheil, weil ihr Salz unlöslich ist.

Es schien nun von Interesse, denselben Versuch mit den der Carballylsäure in gewisser Beziehung analog zusammengesetzten, der Bernsteinsäure und Essigsäure, anzustellen. In der That zeigte die Bernsteinsäure dasselbe Verhalten; Essigsäure bleibt ohne sichtbare Einwirkung. Dagegen reiht sich die Aconitsäure den organischen Säuren, die diese ungewöhnlich starke Verwandtschaft beobachten lassen, an.

Merkwürdigerweise scheint sich die Wirkung nur auf Eisenoxyd zu erstrecken; Eisenoxydulsalze zeigen kein ähnliches Verhalten; ebensowenig die Sesquioxydsalze der dem

Eisen ähnlichen Metallen. Schwefelsaures und salpetersaures Eisenoxyd dagegen werden durch Carballylsäure und Aconitsäure ebenfalls zersetzt; mit Bernsteinsäure gesteht nur das letztere Salz zu einer gelatinösen Masse, giebt also wahrscheinlich zur Bildung eines Salzes Veranlassung, das sich ähnlich verhält, wie das von Graham durch Dialyse erhaltene lösliche Eisenoxyd.

Auch aus salpetersaurem Silber scheiden die genannten drei Säuren nach kurzer Zeit ihre Silbersalze aus. Diese Beziehung macht es erklärlicher, dafs bei Silberbestimmungen auf nassem Wege der Silbergehalt stets zu niedrig gefunden wurde : die oben angeführten Zahlen sind Resultate von Glühversuchen, die in diesem Falle zuverlässiger erscheinen, als die sonst immer vorzuziehende Ueberführung in Chlorsilber. Das Silbersalz ist in Ammoniak löslich und erstarrt bei langsamem Verdunsten des letzteren in Krusten von krystallinischem Ansehen, die aber alsbald schwarz werden.

Schliefslich sei noch ein Versuch der trockenen Destillation der Carballylsäure erwähnt. Bereits unter ihrem Schmelzpunkt (157°) fängt dieselbe an, in geringen Mengen zu sublimiren. Zersetzung findet erst über 200° statt; dieselbe scheint jedoch nur in Verlust von Wasser und Bildung des Anhydrids zu bestehen; es wird keine Gasentwickelung dabei beobachtet. Das in sehr unbedeutender Menge übergehende, theilweise im Halse der Retorte sich krystallinisch absetzende Product reagirt stark sauer und zieht Wasser an.

Laboratorium in Gent, Mai 1864.

Untersuchungen über die Diallyl-Verbindungen;

von *A. Wurtz* *).

Zweiter Theil **).

Ich habe kürzlich gezeigt, dafs das freie Allyl oder Diallyl $(G_3H_5)_2$ sich wie ein der nicht gesättigten Reihe G_nH_{2n-2} angehörender Kohlenwasserstoff G_6H_{10} verhält; dafs es sich mit 2 Mol. Jodwasserstoffsäure vereinigt und dafs der so gebildeten zweifach-jodwasserstoffsauren Verbindung eine zweifach-essigsaure und ein Dihydrat correspondirt. Ich habe zu gleicher Zeit darauf aufmerksam gemacht, dafs unabhängig von dieser zweiatomigen Reihe von Diallyl-Verbindungen auch noch eine einatomige existirt. Ich will hier diese zweite Reihe beschreiben.

I. Unterwirft man das Product der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Diallyl der Destillation im leeren Raume, bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist, so bleibt die zweifach-jodwasserstoffsaure Verbindung rückständig und in die Vorlage gehen freies Diallyl und eine einfach-jodwasserstoffsaure Verbindung des Diallyls über. Beide Substanzen lassen sich leicht durch fractionirte Destillation von einander trennen, denn die letztere siedet unter gewöhnlichem Druck erst bei 164 bis 166°.

Sie ist eine farblose Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 1,497 bei 0°. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $G_6H_{11}J$.

---

*) Compt. rend. LVIII, 904.

**) Vgl. den ersten Theil dieser Untersuchungen in diesen Annalen CXXXI, 344.

Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Behandlung der zweifach-jodwasserstoffsauren Diallyl-Verbindung mit alkoholischer Kalilösung. Das Gemische erhitzt sich und es ist, zur Vermeidung allzuheftiger Einwirkung, zweckmäfsig es abzukühlen. Es scheidet sich Jodkalium aus. Man setzt dann Wasser hinzu und unterwirft das Ganze der Destillation. Es geht eine jodhaltige Flüssigkeit von gröfserem specifischem Gewicht als das des Wassers über, ein Gemische aus wiederhergestelltem Diallyl, einfach-jodwasserstoffsaurem Diallyl und einer kleinen Menge einer jodhaltigen Flüssigkeit, die bei 180° noch nicht überdestillirt und vermuthlich mit übergerissenes zweifach-jodwasserstoffsaures Diallyl ist. Alkoholische Kalilösung spaltet somit, in der Kälte, die letztere Verbindung, wie diefs die folgenden Gleichungen verdeutlichen:

$$\mathrm{C_6H_{10}, H_2J_2 + KHO = H_2O + KJ + C_6H_{11}J}$$

$$\mathrm{C_6H_{10}, H_2J_2 + 2\,KHO = 2\,H_2O + 2\,KJ + C_6H_{10}}.$$

II. Ich liefs 19 Grm. einfach-jodwasserstoffsaures Allyl, welches bei 160 bis 170° siedete, auf eine äquivalente Menge feuchtes Silberoxyd einwirken. Nach 24 Stunden wurde destillirt und die auf dem in der Vorlage condensirten Wasser aufschwimmende leichtere Flüssigkeit von dem ersteren geschieden. Diese Flüssigkeit ging nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium bei der Destillation zwischen 60 und 180° über. Es wurden aus ihr drei Producte ausgeschieden:

1) eine zwischen 60 und 70° siedende Flüssigkeit, welche, nach ihrer Zusammensetzung, ein Gemische von Diallyl und Hexylen zu sein schien;

2) eine zwischen 130 und 140° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung die des Diallyl-Monohydrats — des Alkohols oder Pseudo-Alkohols der Reihe $\mathrm{C_nH_{2n}O}$ — war;

3) eine gegen 180° siedende Flüssigkeit, welche die dem letzteren Alkohol entsprechende Aetherart, nämlich die Verbindung $\mathrm{C_{12}H_{22}O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_{11}}\\\mathrm{C_6H_{11}}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ war.

Folgende Gleichungen geben Rechenschaft über die Bildung dieser Producte :

1) $C_6H_{11}J + AgHO$ *) $= C_6H_{10} + H_2O + AgJ$;

2) $C_6H_{11}J + AgHO = C_6H_{12}O + AgJ$;

3) $2\,C_6H_{11}J + Ag_2O = (C_6H_{11})_2O + 2\,AgJ$.

Was das Hexylen betrifft, so entsteht es, wenn sich welches bildet, in Folge einer secundären Einwirkung, welche ich noch nicht genauer angeben kann.

III. Läfst man die zweifach-jodwasserstoffsaure Diallylverbindung auf essigsaures Silber einwirken, so bildet sich unabhängig von dem zweifach-essigsauren Diallyl, dessen Eigenschaften ich beschrieben habe, eine einfach-essigsaure Verbindung, welche gegen 155° siedet. Man kann sie durch fractionirte Destillation leicht von dem gleichzeitig entstehenden Diallyl und zweifach-essigsauren Diallyl trennen. Die einfach-essigsaure Verbindung ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,912 spec. Gewicht. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_8H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}(C_6H_{11})' \\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$. Sie ist unlöslich in Wasser. Erhitzt man sie mit concentrirter Kalilösung im Wasserbad, so wird sie kaum angegriffen. Aber durch wiederholtes Destilliren mit fein gepulvertem Kalihydrat gelingt es, sie zu zersetzen. Es bildet sich dann essigsaures Kali und der Siedepunkt der Flüssigkeit erniedrigt sich bis auf etwa 135°. Das auf diese Art erhaltene Product besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{12}O$ und ist identisch mit dem Alkohol (oder Pseudo-Alkohol), welcher sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das einfach-jodwasserstoffsaure Diallyl bildet.

Die eben besprochene einfach-essigsaure Verbindung scheint sich nicht mit Essigsäure zu zweifach-essigsaurem Diallyl verbinden zu können. Ich habe diese beiden Körper

*) statt $Ag_2O + H_2O$.

zusammen mehrere Tage lang auf 140° erhitzt und ich habe aus dem Gemische Nichts Anderes, als einfach-essigsaures Diallyl, abscheiden können.

IV. Das zweifach-jodwasserstoffsaure Diallyl wirkt auf feuchtes Silberoxyd ein, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr lebhaft bei dem Erwärmen. Ich habe die Operation mehrmals mit mehr als 200 Grm. der zweifach-jodwasserstoffsauren Verbindung ausgeführt und ich habe aus dem Einwirkungsproduct vier verschiedene Substanzen isoliren können :

1) wiederhergestelltes Diallyl, gegen 60° siedend;

2) eine bei 90 bis 100° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $Є_6H_{12}Θ$ entsprach;

3) eine bei 130 bis 140° siedende Flüssigkeit, die mit der vorhergehenden isomer und mit dem bei der oben beschriebenen Zersetzung der einfach-essigsauren Verbindung mittelst Kalihydrat erhaltenen Alkohol identisch ist;

4) eine gegen 180° siedende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich der Aether dieses Alkohols ist.

Diese beiden letzten Producte sind identisch mit denjenigen, welche bei der Einwirkung des Silberoxyds auf das einfach-jodwasserstoffsaure Diallyl entstehen, und ihre Bildung läfst sich leicht begreifen, wenn man annimmt, dafs ein Theil der zweifach-jodwasserstoffsauren Verbindung durch das Silberoxyd zunächst zu einfach-jodwasserstoffsaurer Verbindung umgewandelt wird.

Die bei 90 bis 100° siedende Flüssigkeit ist das Hauptproduct der Einwirkung. Sie entsteht durch die Substitution von 1 At. Sauerstoff an die Stelle von 2 At. Jod in dem zweifach-jodwasserstoffsauren Diallyl :

$$Є_6H_{10} . H_2J_2 + Ag_2Θ = Є_6H_{10} . H_2Θ + 2 AgJ.$$

Nach dieser Bildungsweise erscheint es als möglich, dafs diese Substanz das Diallyl-Monohydrat sei. Aber sie konnte

auch das Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$ *) oder ein diesem Oxyd analoger Körper sein. Weitere Untersuchungen werden hierüber entscheiden.

Wie dem auch sei, die durch die Einwirkung des Silberoxyds auf das zweifach-jodwasserstoffsaure Diallyl gebildete Flüssigkeit, welche ich provisorisch als Diallyl-Monohydrat bezeichnen werde, besitzt einen sehr durchdringenden aromatischen Geruch. In angemessener Weise gereinigt siedet sie bei 93 bis 95°. Ihr specifisches Gewicht bei 0° ist = 0,836. Ihre Dampfdichte wurde = 3,5 gefunden; die theoretische ist = 3,46.

Das Diallyl-Monohydrat ist unlöslich in Wasser. Mischt man es mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure, so tritt Temperaturerhöhung ein; das Gemische trübt sich und läfst bald Tropfen einer schwarzen Flüssigkeit sich ausscheiden, welche, mittelst Kali entfärbt und im leeren Raume bei 100° getrocknet, nahezu die Zusammensetzung des zweifach-jodwasserstoffsauren Diallyls ergab.

Ein Gemische von 1 Vol. Diallyl-Monohydrat und 2 Vol. wasserfreier Essigsäure wurde 4 Tage lang auf 120° erhitzt. Nachdem die Flüssigkeit mit Wasser und kohlensaurem Natron behandelt worden war, schied sich ein unlösliches Product aus, welches der fractionirten Destillation unterworfen wurde; es ging zuerst unverändertes Hydrat über und dann stieg das Thermometer allmälig bis zu 200°. Die letzten Tropfen, welche bei der Destillation übergingen, ergaben die Zusammensetzung des zweifach-essigsauren Diallyls.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dafs es zwei Reihen von Diallyl-Verbindungen giebt. Das Radical Diallyl

---

*) Dieser Körper ist noch nicht isolirt worden. Man kann annehmen, dafs sein Siedepunkt gegen 110° liegt, da das Amylenoxyd gegen 95° siedet.

kann sich entweder mit 2 oder mit 1 Mol. Jodwasserstoffsäure verbinden, und diesen Verbindungen entsprechen besondere essigsaure Verbindungen und Hydrate. Diese beiden Reihen sind doppelte, und eben so wie die Verbindungen der zweiatomigen Reihe des Diallyls mit den Hexyl-Verbindungen isomer sind, eben so scheinen in der einatomigen Reihe zwei isomere Hydrate zu existiren. Ich werde nächstens mittheilen, wie ich die zwischen allen diesen Körpern statthabenden Beziehungen auffasse.

Ueber die Synthese des Chlorbenzoyls und der Benzoësäure;

von *Th. Harnitz-Harnitzky* *).

Bekanntlich zerfallen die homologen Säuren aus der Reihe der Essigsäure und der Benzoësäure bei der Destillation mit überschüssigem caustischem Alkali, Kalk oder Baryt zu Kohlensäure, die mit dem Alkali vereinigt bleibt, und zu einem Kohlenwasserstoff, welcher 1 At. Kohlenstoff weniger enthält als die angewendete Säure; gemäfs der Formel :

$$\mathrm{C_nH_mO_2 = C_{n-1}H_m + CO_2}.$$

Unter diesen Umständen giebt z. B. die Essigsäure Sumpfgas und Kohlensäure, und die Benzoësäure Benzol und Kohlensäure.

Die Constanz dieser Reactionen veranlafste mich, die Bedingungen aufzusuchen, unter welchen die umgekehrte Reaction sich verwirklichen kann : dafs nämlich die Kohlensäure wieder zu diesen Kohlenwasserstoffen tritt, und zu-

*) Compt. rend. LVIII, 748.

gleich eine Bestätigung für die Analogie zu geben, die zwischen den Kohlenwasserstoffen G_nH_{2n+2} und G_nH_{2n-6} existirt.

In der Verfolgung dieses Ziels liefs ich Chlorkohlenoxyd, das zweite Chloranhydrid der Kohlensäure, auf Benzoldämpfe einwirken. Ganz reines Chlorkohlenoxyd wurde in eine erhitzte und dem Sonnenlicht ausgesetzte Retorte geleitet, in welche ich auch Benzoldampf eintreten liefs. Die Retorte stand in Verbindung mit einer in Wasser tauchenden Vorlage. Die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf das Benzol findet nur dann statt, wenn der erstere Körper das Benzol im Dampfzustande vorfindet; bei Anwendung von flüssigem Benzol geht keine Einwirkung vor sich. Während der Einwirkung entwickelt sich stets Chlorwasserstoffsäure.

Das auf diese Art erhaltene und durch Destillation im Wasserbade von dem unveränderten Benzol befreite Product geht zwischen 195 und 200° über. Durch eine zweite Destillation wurde eine bei 198° siedende Flüssigkeit erhalten, welche einen durchdringenden, die Augen und die Lungen stark reizenden Geruch besafs, mit leuchtender, stark rufsender und grünlicher Flamme brannte, und im Wasser zu Boden sank und allmälig eine krystallinische Masse gab.

Diese krystallinische Masse löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, viel reichlicher in siedendem, und scheidet sich bei dem Erkalten der letzteren Lösung in langen, bei 121,5° schmelzenden Krystallen ab; sie sublimirt leicht und giebt hierbei sehr schöne, an die der Benzoësäure erinnernde Krystalle. Die Lösung dieser Krystalle in Wasser reagirt sauer, und durch Sättigung der Lösung mit kohlensaurem Kalk erhält man die für benzoësauren Kalk so characteristischen Krystalle. Bei der Analyse des Silbersalzes wurden 47,08 pC. Silber erhalten; der theoretische Silbergehalt des benzoësauren Silbers ist 47,16 pC.

Aus Allem dem eben Gesagten geht hervor, dafs die

durch die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Benzoldampf erhaltene Flüssigkeit Nichts Anderes als Chlorbenzoyl ist, wie ihr Siedepunkt und ihr Verhalten zu Wasser beweisen.

Die bei der Einwirkung von Wasser auf diese Flüssigkeit entstehende Säure ist Benzoësäure und nicht Salylsäure, wie diefs der Schmelzpunkt und die Krystallform des Kalksalzes beweisen. (Die Salylsäure schmilzt bei 119°, die Benzoësäure bei 121°; der benzoësaure Kalk krystallisirt in federbartähnlichen Formen, der salylsaure Kalk in warzenförmigen Krystallen.)

Die eben besprochene Reaction läfst sich durch die folgende Gleichung ausdrücken :

$$C_6H_6 + COCl_2 = HCl + C_7H_5OCl;$$
$$C_7H_5OCl + H_2O = C_7H_6O_2 + HCl.$$

Bekanntlich hat Berthelot Aethylen durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von metallischem Kupfer erhalten; d. h., er hat aus unorganischen Substanzen eine organische Verbindung abgeleitet, welche sich, mittelst Schwefelsäure, zu gewöhnlichem Alkohol umwandeln läfst; von dem Alkohol ausgehend erhielt er Benzol; dieses giebt, wie meine Versuche zeigen, mit Chlorkohlenoxyd Chlorbenzoyl. Folglich kann man die Benzoësäure, diese an Kohlenstoff reiche Verbindung, von den unorganischen einfachen Elementen ausgehend durch Synthese erhalten.

Die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf das Benzol läfst es uns als möglich betrachten, die der Benzoësäure homologen Säuren zu erhalten, indem man von den Homologen des Benzols : des Toluols, Xylols, Cumols, Cymols ausgeht; ich bin jetzt mit der Prüfung dieser Vermuthung beschäftigt.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden, dessen wohlwollender Rath mir während dieser Arbeit niemals gefehlt hat.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XXXII. Ueber die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Benzoësäure*);

von Dr. *Max Herrmann*.

Versetzt man einen Ueberschufs von Benzoësäure in Wasser mit Natriumamalgam und erhitzt zum mäfsigen Kochen, so wird der nascirende Wasserstoff vollständig consumirt, und verhindert man die Neutralisation und Auflösung der Säure, indem durch Zusatz von Salzsäure die Reaction schwach sauer gehalten wird, so treten allmälig folgende Veränderungen ein : Die Flüssigkeit riecht zuerst stark nach Bittermandelöl, sodann scheidet die Salzsäure neben unveränderter Benzoësäure einen ölartigen Körper ab, bis schliefslich jene vollkommen verschwindet und dieser allein in der sauren Flüssigkeit wahrgenommen wird.

Da die Einwirkung des Wasserstoffs in salzsaurer und concentrirter Lösung viel energischer ist, als in alkalischer und verdünnter, da somit bei der ziemlich bedeutenden Quantität von Benzoësäure, welche dem Versuche zur Gewinnung eines genügenden Untersuchungsmaterials unterworfen werden mufs, die Befreiung der Masse von dem sich bildenden Kochsalze von Zeit zu Zeit nothwendig wird, so wurde in folgender Weise verfahren :

*) Herr Prof. Kolbe, der die Resultate eines vorläufigen Versuches über die Veränderung der Benzoësäure durch Wasserstoff im Entwickelungszustande in diesen Annalen CXVIII, 122 beschrieb, hatte die Güte, mir diesen Gegenstand zur Bearbeitung zu überlassen.

Die Benzoësäure wurde mit einer auch in Hitze zu ihrer Lösung ungenügenden Menge Wasser in eine tubulirte Retorte gebracht, die mit einem Kühlapparat verbunden war. In den Tubulus wurde allmälig Natriumamalgam eingetragen, während die beim Kochen sich entwickelnden Dämpfe in die Vorlage überdestillirten. Ferner konnte durch den Tubulus in die Flüssigkeit zu jeder Zeit, wenn die saure Reaction in eine alkalische übergehen wollte, Salzsäuregas eingeleitet werden. Hatte sich eine der Flüssigkeit entsprechende Menge Chlornatrium gebildet, so wurde, nachdem die Reaction alkalisch geworden, abdestillirt, bis der Geruch nach Bittermandelöl in der Retorte nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Der Rückstand wurde mit Aether geschüttelt und nach Abheben des Aethers die an das Natron gebundene Säure durch Salzsäure abgeschieden. Hierauf wurde die Säure wiederum in die Retorte gebracht und die Operation so lange wiederholt, bis sich durch Salzsäure ein Oel abscheiden liefs, welches in der Kälte nicht mehr erstarrte.

Auf diese Weise waren folgende Producte gewonnen :

I. Ein nach Bittermandelöl riechendes Destillat, in welchem ein Oel theils am Boden sich abgeschieden hatte, theils in kleinen Tröpfchen suspendirt war.

II. Durch Ausziehen des alkalischen Rückstandes mit Aether ein etwas schwerflüssiges, aromatisches Oel, welches nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Brei erstarrte.

III. Durch Zusatz von Salzsäure zu der an Aether nichts mehr abgebenden Lösung eine gelbliche, widerlich riechende ölige Säure, welche ebenfalls durch Schütteln mit Aether isolirt werden konnte.

I. — Der Geruch des im Destillate befindlichen Oeles mufste zu der Vermuthung führen, dafs dasselbe Bittermandelöl sei. Die Reaction mit saurem schwefligsaurem Natron ergab indefs

ein negatives Resultat. Da nun das Oel *) mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigte, so wurde es durch Schütteln mit Aether von dem Wasser getrennt. Das durch Destillation gereinigte Product erwies sich als der von Cannizzaro entdeckte Alkohol der Benzoësäure. Es ist ein helles, stark lichtbrechendes Liquidum, welches bei 200° C. **) siedet und dem Bittermandelöl ähnlich riecht. Mit kaltem Wasser mischt sich der Alkohol nicht, in kochendem dagegen löst er sich, ohne beim Erkalten wieder auszuscheiden. In Alkohol und Aether ist er sehr leicht löslich. Er brennt mit stark leuchtender, rufsender Flamme.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,2195 Grm. des Alkohols lieferten 0,626 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

II. 0,2605 Grm. lieferten 0,745 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung entspricht hiermit der Formel des Tolyloxydhydrats $C_{14}H_8O_2 = HO . \left(C_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5 \\ H_2\end{matrix}\right.\right)O$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	77,8	77,8	77,7
H_8	8	7,4	7,4	7,4
O_2	16	14,8	—	—
	108	100,0.		

Da der Alkohol hinsichtlich der Menge das Hauptproduct der Zersetzung bildet, so kann zur Darstellung desselben dieses Verfahren als das verhältnifsmäfsig leichteste und ergiebigste angesehen werden. Neben ihm entsteht noch eine dem Bittermandelöl ähnlich aber schärfer riechende Flüssig-

*) Ein Theil dieses Oeles bleibt in der Retorte zurück, weil es sich in Alkalien schwieriger löst, als in Wasser.

**) Cannizzaro giebt 204° C. an.

keit, welche sich jedoch wegen der geringen Menge der Untersuchung entzieht.

II. — Kocht man die krystallinische Masse mit Wasser aus, so schmilzt sie theils zu Oeltropfen, theils löst sie sich auf. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Körper in weifsen krystallinischen Schüppchen ab, während die Oeltropfen auf dem Filter zu einer harzartigen Masse erstarren. Das Harz löst sich in Alkohol und Aether und scheint durch Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure dem Geruche nach in Bittermandelöl verwandelt zu werden. Der krystallinische Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und ziemlich löslich in kochendem Wasser, aus welchem er nach dem Erkalten in den feinen Schüppchen gröfstentheils wieder herausfällt. Man mufs ihn einigemal umkrystallisiren, um ihn in ganz reinem Zustande zu erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 116° C.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate :

I. 0,241 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,694 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

II. 0,239 Grm. der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz gaben 0,687 Grm. Kohlensäure und 0,143 Grm. Wasser.

Die Formel dieses Körpers ist hiernach : $C_{14}H_7O_2$ oder verdoppelt $C_{28}H_{14}O_4$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	78,5	78,5	78,4
H_7	7	6,5	6,4	6,6
O_2	16	15,0	—	—
	107	100,0.		

Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt er sich in eine krystallinische Masse, welche, leichter als Wasser, beim Kochen desselben zu einem darauf schwim-

menden Oele schmilzt und beim Erkalten zu nadelförmigen Krystallen erstarrt.

Anhaltendes Kochen mit Kalilauge verändert den Körper nicht; durch trockene Destillation verwandelt er sich vollständig in Bittermandelöl.

Destillirt man dagegen im Kohlensäurestrom, so erhält man ein Sublimat von schönen, zarten Nadeln, während in der Retorte ein harzartiger, eigenthümlich aromatisch riechender Körper zurückbleibt.

Das Sublimat, welches stark sauer reagirt, löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisirt nach dem Erkalten in schönen Nadeln wieder heraus. Mit Silberoxyd erhält man eine in Blättchen krystallisirende Verbindung, welche ebenfalls in warmem Wasser leicht löslich ist. Die Frage, ob dieses Sublimat Benzoësäure ist, mufs vorläufig offen bleiben, da das Material zur Untersuchung nicht hinreicht. Der Körper ist isomer mit dem Hydrobenzoïn, welches von Zinin durch Einwirkung des aus Zink und Schwefelsäure entstehenden Wasserstoffs auf Benzoëaldehyd dargestellt worden ist. Ueber seine chemische Constitution läfst sich bei der dürftigen Kenntnifs der Zersetzungsproducte eine klare Vorstellung noch nicht gewinnen. Auf Grund der Beobachtung, dafs der Körper durch trockene Destillation in Bittermandelöl sich umwandele, könnte man die Annahme machen, dafs er eine Verbindung sei von Benzoëaldehyd und einem an 2 Atomen Wasserstoff reicheren Aldehyd, indem diese beiden Atome Wasserstoff beim Erhitzen durch den Sauerstoff der Luft leicht angegriffen würden.

Die Formel wäre also :

$$\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ C_{12}H_7 \\ H \end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right].$$

III. — Der dritte Körper, welchen man durch Zersetzung der alkalischen Lösung mit Salzsäure erhält, ist eine flüchtige Säure von der Beschaffenheit eines leichtflüssigen Oeles und von äufserst widerlichem, an Baldriansäure deutlich erinnerdem Geruch. In Wasser sinkt sie unter, löst sich jedoch ein wenig darin auf; in Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Ihre Fähigkeit, Salze zu bilden, ist sehr gering; doch treibt sie aus den kohlensauren Alkalien beim Erhitzen die Kohlensäure aus. Das Natron- und Kalksalz lösen sich schwierig in heifsem Alhohol, scheiden sich jedoch beim Erkalten nicht aus. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade oder unter der Luftpumpe bleibt eine ziemlich weifse und pulverisirbare Masse zurück. Beide Salze ziehen das Wasser begierig an. Es scheint übrigens unmöglich, sie in vollkommen reinem Zustande darzustellen, denn es gelang mir nicht, übereinstimmende Resultate bei den zahlreichen Analysen derselben zu erzielen. An der Luft zersetzen sich die Salze, wahrscheinlich durch Oxydation der Säure, sehr schnell.

Da es bei der anscheinend leichten Zersetzbarkeit nicht rathsam war, die Säure zu destilliren und im freien Zustande zu untersuchen, so wurde der Versuch gemacht, sie zu ätherificiren. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung wurde der Aether erhalten, welcher, durch wiederholtes Waschen mit Wasser, durch Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren gereinigt, als eine helle, durchsichtige und leichtbewegliche Flüssigkeit sich darstellte. Der Geruch ist dem des Baldrianäthers ähnlich, nur noch schärfer; er wird jedoch durch Zersetzung des Körpers an der Luft höchst unangenehm und erschwert durch das lange Haften an den Kleidern, ebenso wie die freie Säure, die Untersuchung.

Die geringe Menge des gereinigten Aethers, welche nach den fruchtlosen Versuchen der Reindarstellung der Salze und der Analysen noch gewonnen werden konnte, war zu einer genauen Siedepunktsbestimmung leider nicht hinreichend.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen :

I. 0,257 Grm. Aether gaben 0,658 Grm. Kohlensäure und 0,206 Grm. Wasser.

II. 0,286 Grm. Aether gaben 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,233 Grm. Wasser.

Diese Zahlen passen zu der Formel $C_{18}H_{14}O_4$, wie folgende Zusammenstellung nachweist :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{18}	108	70,1	69,8	69,9
H_{14}	14	9,1	9,0	9,1
O_4	32	20,8	—	—
	154	100,0.		

Die Formel der Säure ist somit $C_{14}H_9O_3 . HO$, oder mit Zugrundelegung des Radicals $(C_{12}H_9) = HO . (C_{12}H_9)[C_2O_2], O$, d. h. das Radical dieser Säure enthält 4 Atome Wasserstoff mehr, als das der Benzoësäure. Sie bildet also in dem Verhältnifs des gleichen Kohlenstoffs zum Wasserstoff ein intermediäres Glied zwischen den Säuren, welche in den beiden Reihen der aromatischen und fetten Säuren correspondiren, nämlich der Benzoësäure (ihrer Muttersubstanz) und der Oenanthylsäure :

Benzoësäure	$HO . (C_{12}H_5)[C_2O_2], O$
Intermediäre Säure	$HO . (C_{12}H_9)[C_2O_2], O$
Oenanthylsäure	$HO . (C_{12}H_{13})[C_2O_2], O.$

In ihren physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich diese Säure, welche ich Benzoleïnsäure nenne, von den fetten Säuren nur durch das gröfsere specifische Gewicht. Einer weiteren Aufnahme von Wasserstoff scheint sie nicht fähig

zu sein; doch behalte ich mir ein bestimmteres Urtheil hierüber, wie einige andere ergänzende Angaben für eine spätere Zeit vor.

Fragen wir nun nach der Entstehung der beiden Hauptproducte bei dieser Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoësäure, so müssen wir annehmen, dafs der gröfste Theil derselben durch Verlust von 2 Atomen Sauerstoff zuerst in Aldehyd und darauf sofort durch weitere Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in den Alkohol sich umwandelt, während der kleinere Theil der Säure direct, ohne Alteration des Sauerstoffs, 4 Atome Wasserstoff aufnimmt.

XXXIII. Ueber eine neue Klasse organischer Schwefelverbindungen;

von *Adolf von Oefele* aus München.

Einfach-Schwefeläthyl und Jodäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam auf einander. Erhitzt man aber ein Gemenge äquivalenter Mengen derselben mit etwas Wasser in einer Retorte mit aufwärtsgekehrtem Hals, welcher mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden ist, und erhält das Gemisch mehrere Stunden lang im Sieden, so nimmt dasselbe nach und nach eine immer dunklere Farbe an und die erkaltete Masse setzt nach längerem Stehen eine krystallinische Verbindung ab. Man bringt dieselbe auf ein Filter, prefst die vom flüssig gebliebenen möglichst getrennte Substanz wiederholt zwischen Fliefspapier ab, und krystallisirt aus möglichst wenig warmem Wasser um. Die anfangs gelblich gefärbte Verbindung wird dadurch ziemlich farblos erhalten.

Durch Trocknen im Vacuum oder im Exsiccator erhält man sie leicht frei von Wasser. Die Analyse lieferte folgende Resultate.

I. 0,2805 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,164 Grm. Wasser und 0,3005 Grm. Kohlensäure.

II. 0,4175 Grm. gaben 0,241 Grm. Wasser und 0,4505 Grm. Kohlensäure.

III. 0,5235 Grm., durch Glühen mit Aetzkalk zersetzt, gaben 0,4925 Grm. Jodsilber und 0,0057 Grm. Silber.

IV. 0,3965 Grm., durch Glühen mit Aetzkalk zuletzt im Sauerstoffstrom zersetzt, gaben 0,3932 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
C_{12}	72	29,3	29,2	29,4
H_{15}	15	6,1	6,4	6,3
S_2	32	13,0	13,6	—
J	127	51,6	52,2	—
	246	100,0.		

Die Verbindung enthält demnach die Elemente von 1 At. Einfach-Schwefeläthyl und 1 At. Jodäthyl. Sie ist ihrem chemischen Verhalten nach als das Jodür eines aus zwei At. Schwefel und 3 At. Aethyl zusammengesetzten Radicals : $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2$ zu betrachten, welches ich nach Analogie des ähnlich zusammengesetzten Triäthylamins *Triäthylsulfin* nenne.

Das Triäthylsulfinjodür entsteht auch durch Destillation eines Gemisches von alkoholischer Lösung von Einfach-Schwefelkalium und überschüssigem Jodäthyl. Beim Vermischen des Destillats mit Wasser bilden sich drei Flüssigkeitsschichten; die obere besteht hauptsächlich aus Einfach-Schwefeläthyl, die mittlere aus alkoholhaltigem Wasser und die untere aus Schwefeläthyl aufgelöst enthaltendem Jodäthyl. In die-

sem unteren, von den anderen Flüssigkeitsschichten getrennten Oele bildet sich nach längerem Stehen eine reichliche Krystallisation von schwach gefärbtem Triäthylsulfinjodür. Eine wie es scheint noch gröfsere Menge davon ist in jenem hauptsächlich aus Jodkalium bestehenden Destillationsrückstande enthalten. Man trennt es vom Jodkalium am besten durch oft wiederholtes Auskochen mit Chloroform. Die vereinigten klar filtrirten Auszüge werden destillirt, der Salzrückstand abgeprefst und das Triäthylsulfinjodür durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Triäthylsulfinjodür $(C_4H_5)_3S_2, J$ läfst sich nicht wohl in gut ausgebildeten gröfseren Krystallen erhalten. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in farb- und geruchlosen dünnen Blättchen, welche sich unter dem Mikroscope theilweise als rechtwinkelige Prismen darstellen. Man darf das Salz übrigens nicht unnöthig oft umkrystallisiren, weil es dabei immer eine partielle Zersetzung in Jodäthyl und Schwefeläthyl erleidet.

Es hat einen widrigen Geschmack, ist wie in Wasser so auch in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Auch von Chloroform wird es gelöst, jedoch weit weniger leicht, als von Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Ausgabe von Schwefeläthyl und mit Abscheidung von Jod.

Wird die wässerige Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so fällt sofort Jodsilber nieder, und die Lösung enthält salpetersaures Triäthylsulfinoxyd.

Triäthylsulfinoxydhydrat : $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2, O.HO$. Das Triäthylsulfinjodür wird in wässeriger Lösung durch Schütteln mit schwach überschüssigem frischgefälltem Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber leicht zersetzt. Die Umwandlung vollzieht sich

schnell durch einmaliges Aufkochen des Gemisches. Die vom Jodsilber abfiltrirte jodfreie klare Flüssigkeit reagirt stark alkalisch, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, fällt die verschiedenen Metallsalze gleich dem Kalihydrat, und hinterläfst beim Verdampfen, zuletzt im Vacuum oder auch unter dem Exsiccator, eine in deutlichen regelmäfsigen Krystallen anschiefsende Verbindung, welche ihrer Bildungsweise und Verhalten nach als Triäthylsulfinoxydhydrat anzusprechen ist.

Diese Substanz zieht äufserst rasch Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfliefst so rasch, dafs eine Analyse davon nicht ausgeführt werden konnte. Beim Erhitzen auf dem Platinblech wird sie zersetzt, unter reichlicher Ausgabe stinkender, Schwefeläthyl enthaltender Dämpfe.

Durch Neutralisiren des Triäthylsulfinoxyds mit Säuren erhält man leicht die betreffenden Salze. Das schwefelsaure, oxalsaure und salzsaure Salz sind in Wasser sehr leicht löslich, schwer krystallisirt zu erhalten und an der Luft zerfliefslich.

Beim Vermischen der verdünnten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid entsteht kein Niederschlag. Dampft man nachher die Flüssigkeit ein, so krystallisirt bei einiger Concentration während des Erkaltens das Platindoppelsalz in prachtvollen, zolllangen, dunkelrothgelben Prismen aus.

0,3195 Grm. dieses Platinsalzes gaben bei der Verbrennung 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser.

0,302 Grm. gaben 0,091 Grm. Platin.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_{12}	72,0	22,2	21,9
H_{15}	15,0	4,6.	4,9
S_2	32,0	9,9	—
Cl_3	106,5	32,9	—
Pt	98,5	30,4	30,1
	324,0	100,0.	

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2,\ Cl + PtCl_2.$$

Dieses Platindoppelsalz ist luftbeständig, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol wenig löslich; es wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol gröfstentheils niedergeschlagen.

Das Triäthylsulfinjodür und Triäthylsulfinoxydhydrat sind Verbindungen des vieratomigen Schwefels und in dieser Beziehung der schwefligen Säure zu vergleichen. Da letztere leicht noch je zwei einatomige Radicale mehr aufnimmt, und sich damit zu Verbindungen des sechsatomigen Schwefels umwandelt, so ist zu erwarten, dafs es gelingen wird, auch den beschriebenen Triäthylsulfinverbindungen noch zwei einatomige Elemente mehr zuzuführen, und aus dem Triäthylsulfinjodür etwa ein Triäthylsulfinjodid : $(C_4H_5)_3S_2J_3$ und aus dem Triäthylsulfinoxydhydrat eine Triäthylsulfinsäure : $(C_4H_5)_3[S_2O_2]O \cdot HO$, wenn anders letztere Substanz mit sauren Eigenschaften begabt ist, zu erzeugen. — In dieser Richtung und auch nach anderen Seiten hin beabsichtige ich, die Triäthylsulfinverbindungen und die analog zusammengesetzten Körper weiter zu untersuchen.

XXXIV. Ueber Diäthylsulfan;

von *Demselben*.

Zweifach-Schwefeläthyl : $(C_4H_5)S_2$ geht bekanntlich durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Aethylschwefelsäure: HO. $(C_4H_5)[S_2O_4]O$, eine Verbindung des sechsatomigen Schwefels: S_2 über; es verhält sich in dieser Beziehung eben so wie der

Schwefel, blofs mit dem Unterschiede, dafs es nicht sechs, sondern nur fünf Atome Sauerstoff bindet, und zwar defshalb, weil die Sättigungscapacität des Schwefels durch die Vereinigung mit dem Aethylatom bereits um eine Einheit befriedigt ist. Man betrachtet demgemäfs auch jene Aethylschwefelsäure als Substitutionsproduct der Schwefelsäure, nämlich als Schwefelsäure, welche an Stelle eines der sechs Sauerstoffatome (und zwar eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome) ein Atom Aethyl enthält.

Diese Erwägungen liefsen Prof. Kolbe, auf dessen Veranlassung die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt sind, schliefsen, dafs das Einfach-Schwefeläthyl: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2$, worin die Sättigungscapacität des Schwefels schon um zwei Einheiten befriedigt ist, bei der Oxydation mit Salpetersäure daraus höchstens nur noch vier Atome Sauerstoff aufnehmen könne, vorausgesetzt, dafs nicht durch tiefer eingreifende Zersetzung ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt wird. Das Experiment hat die erstere Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Wird Einfach-Schwefeläthyl mit rother rauchender Salpetersäure übergossen, so tritt schon in der Kälte unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe eine sehr heftige Reaction ein. Man läfst defshalb das Schwefeläthyl am Besten tropfenweise in die Salpetersäure einfliefsen, und zwar in einer tubulirten Retorte mit langem aufwärts gekehrtem Halse, in welchem das verflüchtigte, bei der ersten Berührung mit Salpetersäure unverändert gebliebene Schwefeläthyl condensirt wieder zurückfliefst. Die Erhitzung bei jener Reaction ist so stark, dafs dadurch jede Erwärmung von Aufsen unnöthig wird. Von Schwefelsäure entsteht hierbei kaum eine Spur.

Man erhält zuletzt eine homogene saure Flüssigkeit, welche, nachdem daraus die Salpetersäure im Wasserbade verdampft ist, beim nachherigen Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gewinnt man die Verbindung leicht rein.

0,2257 Grm. derselben, mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,171 Grm. Wasser und 0,329 Grm. Kohlensäure.

0,2835 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht gaben 0,547 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_8	48	39,4	39,7
H_{10}	10	8,2	8,3
S_2	32	26,2	26,1
O_4	32	26,2	—
	122	100,0.	

Die Zusammensetzung der analysirten Verbindung läfst sich durch die Formel : $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ ausdrücken. Sie läfst sich als Derivat der Schwefelsäure betrachten, welches an Stelle der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der letzteren zwei Atome Aethyl enthält. Ich bezeichne sie mit dem Namen „*Diäthylsulfan*“ und betrachte sie dem Diphenylsulfan $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ (Sulfobenzid) analog constituirt.

Das Diäthylsulfan besitzt folgende Eigenschaften. Es ist in Wasser (1 Thl. erfordert 6,4 Thl. Wasser von 16° C. zur Lösung) und Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus sehr leicht in farblosen dünnen Tafeln von beträchtlicher Ausdehnung. Die Krystalle *) gehören dem *rhombischen System* an und lassen sich als Combinationen des vorwalten-

*) Die krystallographischen Bestimmungen verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Knop in Giefsen.

den Brachypinakoïds b, welches die Krystalle tafelförmig erscheinen läfst, mit dem Prisma p, der rhombischen Pyramide o und dem Makrodoma r betrachten (vgl. Fig. 5 auf Tafel I). Mitunter war auch ein Brachydoma bemerkbar.

Wenn die makrodiagonale Polkante der Pyramide P mit X, die Brachydiagonale mit Y, die Basiskante mit Z bezeichnet wird, die Neigung von X zur Hauptaxe mit α, von Y zu derselben mit β und die der Basiskante zur Makrodiagonale mit γ, so läfst sich aus Y und γ (dieses $= 31^0 20'$ gefunden) $\beta = 56^0 6'$ berechnen und daraus das Verhältnifs der Brachydiagonale a zur Makrodiagonale b zur Hauptaxe $c =$ 0,60881 : 1 : 0,40911.

Aus X und γ berechnet sich $\alpha = 67^0 28'$ und daraus $a : b : c =$ 0,60881 : 1 : 0,41488 oder das mittlere Axenverhältnifs :

$$a : b : c = 0,60881 : 1 : 0,41199.$$

Es wurde gefunden :

	Durch Messung :	Durch Rechnung aus dem mittleren Axenverhältnifs :
$p : p = \infty P : \infty P$	$= 117^0 20'$	$117^0 12'$
$b : p = \infty \breve{P} \infty : \infty P$	$= 121^0 20'$	
$o : o = P : P$ (in der brachydiag. Polkante) $= Y$	$= 142^0 30'$	$142^0 30'$
$o : b = P : \infty \breve{P} \infty$	$= 108^0 40'$	
$b : r = \infty \breve{P} \infty : \bar{P} \infty$	$= 90^0\ 0'$	
$o : o = P : P$ in der Basis $= Z$	$= 77^0$ ungefähr	$77^0 10'$
$o : o = P : P$ über die brachydiag. Basisecke	$= 64^0 30'$	$64^0\ 4'$
$o : p = P : \infty P$	$= 128^0 40'$	
X		$115^0 56'$.

Die Individuen sind sehr vollkommen nach $\infty \breve{P} \infty$ spaltbar und gaben auf diesen Flächen scharfe Spiegelbilder, auf den anderen weniger deutliche.

Das Diäthylsulfan schmilzt bei 70° C., die geschmolzene Masse erstarrt erst wieder bei 50° C. Schon unter 100° C. beginnt es zu sublimiren, siedet aber erst bei 248° C. und läfst sich bei dieser Temperatur unverändert überdestilliren. — Fünffach-Chlorphosphor, Jod, Jodwasserstoffsäure und Aethylzink üben keine Einwirkung darauf aus, rauchende Salpetersäure läfst sich unverändert davon abdestilliren. Auch beim Erhitzen mit starker Salpetersäure in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre über 100° C. entsteht keine Schwefelsäure, noch findet überhaupt Zersetzung statt. — Nascirender Wasserstoff, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, reducirt es zu Einfach-Schwefeläthyl.

In der Bd. CXXVII, S. 370 gegebenen kurzen Notiz erwähnte ich eines anderen in Wasser löslichen Oxydationsproductes des Einfach-Schwefeläthyls, welches man daraus durch Behandlung mit verdünnterer Salpetersäure gewinnt. Die Reindarstellung dieser Substanz bietet grofse Schwierigkeiten und es ist mir defshalb bis jetzt noch nicht gelungen, ihre Zusammensetzung festzustellen. Sie ist ohne Zweifel eine intermediäre Oxydationsstufe, wie schon daraus hervorgeht, dafs ihre salpetersaure Lösung, welche beim Abdampfen für sich keine Spur von Diäthylsulfan absetzt, nach Behandlung mit verschiedenen anderen Oxydationsmitteln, z. B. chromsaurem Kali, reichliche Mengen von Diäthylsulfan liefert. Ich werde die Untersuchung dieser Verbindung fortsetzen.

XXXV. Ueber Naphtylsulfhydrat und Zweifach-Schwefelnaphtyl;

von *Arnulf Schertel* aus München.

Nachdem Vogt *) das Chlorid der Phenylschwefelsäure durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in Phenylmercaptan umgewandelt hat, wird durch die vielfache Aehnlichkeit der Phenylverbindungen mit den correspondirenden, vom Naphtalin sich ableitenden Verbindungen die Frage angeregt, ob sich auf gleiche Weise aus dem Chlorid der Naphtylschwefelsäure das Naphtylsulfhydrat und Zweifach-Schwefelnaphtyl erzeugen lasse. Die auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe in dieser Richtung angestellten Versuche, über welche ich nachstehend berichte, haben jene Vermuthung bestätigt.

Wird in einer geräumigen Flasche eine gröfsere Menge granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, und dieser Mischung, sobald sehr lebhafte Gasentwickelung eingetreten ist, Naphtylsulfanchlorid **) hinzugefügt, darauf die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs unter öfterem Zusatz neuer Schwefelsäure 18 bis 24 Stunden unterhalten, so geht bei nachheriger Destillation mit den Wasserdämpfen ein unangenehm riechendes, schweres Oel über, welches, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, mit folgenden Resultaten analysirt wurde.

---

*) Diese Annalen CXIX, 142.

**) Die Darstellung des Naphtylsulfanchlorids geschah nach dem von Kimberly (diese Annalen CXIV, 129 ff.) angegebenen Verfahren. Scharf getrocknetes naphtylschwefelsaures Natron wurde in einer Reibschale mit Fünffach-Chlorphosphor innig gemengt, die erstarrte Masse mit Wasser öfters ausgewaschen, zwischen Papier abgeprefst und aus alkoholfreiem Aether umkrystallisirt.

I. 0,390 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 1,072 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser.

II. 0,216 Grm., auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,590 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser.

III. 0,205 Grm., mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali erhitzt, lieferten 0,309 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{20}	120	75	74,9	74,9	—
H_8	8	5	5,1	5,3	—
S_2	32	20	—	—	20,4
	160	100.			

Diese Verbindung hat demnach die Zusammensetzung des Naphtylsulfhydrats. Ihre Bildung ist durch folgende Gleichung leicht zu interpretiren :

$$\underbrace{(C_{20}H_7)[S_2O_4]Cl}_{\text{Naphtylsulfan-chlorid}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}\right\}S_2}_{\text{Naphtylsulf-hydrat.}} + HCl + 4\,HO$$

Das Naphtylsulfhydrat : $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}\right\}S_2$ hat folgende Eigenschaften. In der angegebenen Weise gereinigt ist es ein farbloses, stark Licht brechendes Oel von unangenehmem, jedoch nicht sehr intensivem Geruch, nicht mischbar mit Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Auch in wässerigen Alkalien löst es sich in geringer Menge und wird daraus durch Säuren milchig wieder ausgeschieden. — Es hat 1,146 spec. Gew. bei 23° C., siedet bei 285° C. und läfst sich unzersetzt beinahe bis zum letzten Tropfen abdestilliren.— Von Papier aufgesogen in die Weingeistflamme gebracht, verbrennt es mit stark rufsender Flamme und unter Verbreitung des Geruchs nach schwefliger Säure.

Das Naphtylsulfhydrat theilt mit den übrigen bekannten Mercaptanen die Eigenschaft, das eine Atom Wasserstoff gegen Metalle leicht auszutauschen. Ich habe einige dieser Verbindungen untersucht.

Naphtylsulfid-Quecksilber : $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$. — Versetzt man fein gepulvertes Quecksilberoxyd tropfenweise mit Naphtylsulfhydrat, so erfolgt jedesmal eine heftige Reaction, von starker Wärmeentwickelung begleitet. Das Product wird mit siedendem absolutem Alkohol behandelt, aus welchem die gelöste Quecksilberverbindung sich beim Erkalten als lockeres Pulver von blafsgelber Farbe absetzt.

0,342 Grm. derselben gaben bei der Verbrennung 0,579 Grm. Kohlensäure, 0,097 Grm. Wasser und 0,132 Grm. metallisches Quecksilber.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	46,3	46,0
H_7	7	2,7	3,2
S_2	32	12,3	—
Hg	100	38,7	38,8
	259	100,0.	

Naphtylsulfid-Blei : $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\Pb\end{matrix}\right\}S_2$ fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Naphtylsulfhydrat als schön citrongelber Niederschlag zu Boden. Beim Erhitzen über 100° C. wird er orangefarben; bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt die Verbindung zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer rothgelben glasigen Masse erstarrt.

0,215 Grm. derselben liefert 0,124 Grm. schwefelsaures Blei. Diefs entspricht einem Gehalt von 39 pC. Blei. Aus obiger Formel berechnen sich 39,4 pC. Blei.

Naphtylsulfid-Kupfer fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Naphtylsulfhydrat und von essigsaurem

Kupferoxyd mit blafsgelber Farbe nieder. Es ist in Alkohol wenig löslich.

Vogt (a. a. O.) hat an dem Phenylsulfhydrat die Beobachtung gemacht, dafs die Lösung desselben in alkoholischem Ammoniak bei längerem Stehen an der Luft Krystalle von Zweifach-Schwefelphenyl absetzt. Ein gleiches Verhalten zeigt Naphtylsulfhydrat.

Wird seine alkoholische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt und hernach in einem offenen Cylinderglase der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheiden sich schon nach einigen Tagen gelbe durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle aus, welche dem klinorhombischen System angehören. Die Analyse gab folgendes Resultat :

I. 0,247 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,690 Grm. Kohlensäure und 0,106 Grm. Wasser.

II. 0,377 Grm., mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht, gaben 0,557 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	75,5	75,3
H_7	7	4,4	4,7
S_2	32	20,1	20,3
	159	100,0	100,0.

Dieses Zweifach-Schwefelnaphtyl : $(C_{20}H_7)S_2$ ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer-, in Aether leichtlöslich. Es schmilzt bei 85° C. Die geschmolzene Masse erstarrt erst nach mehreren Stunden wieder krystallinisch. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt es mit Ablagerung von viel Kohle.

Die Entstehung des Zweifach-Schwefelnaphtyls unter den obigen Bedingungen erklärt sich leicht, wenn man die Bildung von Naphtylsulfid-Ammonium voraussetzt, im Sinne folgender Gleichung :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_7 \\ H_4N \end{matrix}\right\} S_2}_{\text{Naphtylsulfid-Ammonium}} + O = \underbrace{(C_{20}H_7)S_2}_{\text{Zweifach-Schwefelnaphtyl.}} + H_3N + HO$$

Wendet man im obigen Falle alkoholische Kalilauge statt Ammoniak an, so bilden sich ebenfalls die Krystalle des Zweifach-Schwefelnaphtyls unter gleichzeitiger Abscheidung von kohlensaurem Kali.

Bringt man Zweifach-Schwefelnaphtyl zu einem Gemisch von Zink und Schwefelsäure, so verwandelt es sich durch Aufnahme von Wasserstoff wieder in Naphtylsulfhydrat, dessen Geruch sofort deutlich erkennbar ist.

XXXVI. Ueber einige Derivate der Schleimsäure;

von *Ferdinand Bode.*

Durch Erhitzen der Schleimsäure mit Fünffach-Chlorphosphor und Behandlung des Products mit Wasser entsteht, wie Lies-Bodart *) gefunden hat, eine Säure von der Zusammensetzung 2 HO . $C_{12}H_2Cl_2O_6$. Da über diese Säure weitere Mittheilungen fehlen, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe das Verhalten derselben näher studirt, und theile nachstehend die gewonnenen Resultate mit.

Bei der Darstellung der Säure verfährt man am Besten in folgender Weise. Man nimmt 6 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Aeq. Schleimsäure (vgl. Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 672 und 673), und er-

*) Diese Annalen C, 325.

hitzt das innige Gemenge in einer mit einem Thermometer versehenen Retorte im Oelbade. Schon bei 70° C. beginnt eine lebhafte Reaction, welche sich bei 100° vollendet. Es wird hierbei der ganze Inhalt der Retorte flüssig und Phosphoroxychlorid destillirt über. Wenn die Temperatur 120° C. erreicht hat, unterbricht man die Destillation, weil nun das Säurechlorid mit überzugehen beginnt. Den Rückstand der Retorte, welcher leichtflüssig ist und noch viel Phosphoroxychlorid enthält, giefst man allmälig in die vielfache Menge Wasser, worauf sich der gröfste Theil der gebildeten Säure als ein weifses sandiges Pulver ausscheidet. Man filtrirt die Säure von der Mutterlauge ab, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natron, läfst die Lösung mit etwas Thierkohle kochen und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure, worauf die Säure in feinen, an den Enden zugespitzten Nadeln ausfällt. Die zu der rohen Säure gehörende Mutterlauge enthält viel Phosphorsäure, und löst in Folge hiervon nicht unerhebliche Mengen der chlorhaltigen Säure auf. Man neutralisirt sie defshalb mit Kalkmilch und bringt die Masse auf einen Spitzbeutel. Das auf ein geringeres Volumen eingedampfte Filtrat läfst beim Vermischen mit Salzsäure die gelöste chlorhaltige Säure ausfallen. Man gewinnt so an 35 pC. derselben vom Gewichte der angewendeten Schleimsäure. Die Zersetzung findet statt nach folgender Gleichung :

$$2HO.(C_8H_8O_8)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2 + 6\,PCl_5 = (C_8H_2Cl_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}Cl_2 + 6\,PO_2Cl_3 + 8HCl;$$

$$(C_8H_2Cl_2\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}Cl_2 + 4\,HO = 2\,HO.(C_8H_2Cl_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2 + 2\,HCl.$$

Diese chlorhaltige Verbindung ist eine ziemlich starke Säure, sie treibt Kohlensäure mit Leichtigkeit aus. Sie ist in kaltem Wasser aufserordentlich wenig löslich und ihre wässerige Lösung schmeckt daher kaum sauer; jedoch wird Lackmus noch deutlich davon geröthet. Von siedendem Wasser bedarf sie 19 Theile zur Lösung; schon in 90° heifsem

Wasser löst sie sich bei weitem weniger, wefshalb sich nur verdünnte kochend-heifse Lösungen filtriren lassen. In Alkohol ist sie leicht, in Aether weniger leicht löslich. Sie zeigt bei 215^0 noch keine Spur von Schmelzung.

Eisenchlorid wird von den Lösungen der freien Säure und des Ammoniaksalzes röthlich gefällt. Silberlösung erzeugt sowohl in den Lösungen der freien Säure, wie mit dem Ammoniaksalz, selbst bei der gröfsten Verdünnung, eine weifse Fällung. Beim Kochen mit Barytwasser oder Kalilauge erleidet die Säure keine Veränderung.

Ihre Salze mit den Alkalien sind sehr leicht lösliche Verbindungen. Das *Ammoniaksalz* läfst sich durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Eindampfen auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirt in Prismen und ist weniger leicht löslich, wie die Alkalisalze.

Das *Barytsalz* und das *Kalksalz* sind ziemlich leicht löslich. Ersteres krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung in geraden rectangulären Tafeln. Letzteres erhält man gewöhnlich in warzenförmig gruppirten Krystallen und nur beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in büschelförmig vereinigten Prismen.

Das *Zinksalz* fällt beim Vermischen der nicht zu verdünnten Lösungen des Natronsalzes mit Zinkvitriol als schwerer krystallinischer Niederschlag nieder, der aus mikroscopischen Prismen besteht. Es bedarf 270 Theile kaltes und fast eben so viel siedendes Wasser zur Lösung. Beim Kochen der freien Säure mit Zinkoxyd bildet sich sogleich ein unlösliches basisches Zinksalz.

Das *Kupfersalz* fällt beim Vermischen der Lösungen des Natronsalzes mit Kupfervitriol als blafsgrünes krystallinisches Pulver unlöslich nieder.

Das *Blei-* und *Silbersalz*, durch Vermischen der betreffenden Salzlösungen erhalten, sind voluminöse, unlösliche

Verbindungen Es ist mir nicht gelungen, durch Kochen eines neutralen Salzes mit der gleichen Menge der in ihm enthaltenen Säure ein saures Salz darzustellen; die Säure krystallisirte jedesmal unverändert wieder aus.

Der *neutrale Aether* auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure bereitet ist eine stark und geruchlose Flüssigkeit. Er sinkt in Wasser unter und zersetzt sich damit sehr rasch unter Ausscheidung einer weifsen flockigen Substanz, wahrscheinlich in Alkohol und den sauren Aether.

Es erschien von Interesse, das Verhalten der Säure gegen nascirenden Wasserstoff zu untersuchen und zu prüfen, ob die Wirkung desselben sich blofs auf eine Substitution der zwei Chloratome beschränkt, oder ob aufserdem noch zwei oder vier Atome Wasserstoff mehr in die Verbindung eintreten, in welchem letzteren Fall sich eine Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure bilden würde.

Stellt man die Säure mit Wasser und Natriumamalgam an einen erwärmten Ort, so läfst sich nach einiger Zeit mit Silberlösung eine grofse Menge Salzsäure in der Flüssigkeit nachweisen. Wenn in einer herausgenommenen Probe, nach dem Verdünnen mit Wasser, Salzsäure keinen Niederschlag mehr erzeugt, und man dann die Einwirkung noch einige Zeit fortgehen läfst, so ist man sicher, dafs alle chlorhaltige Säure zersetzt ist. Man übersättigt hierauf die Lösung mit Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade ein. Die trockene fein zerriebene Salzmasse wird so lange mit Aether extrahirt, als der Aether davon noch saure Reaction annimmt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt dann die neue chlorfreie Säure als weifse blätterige Masse zurück. Ich nenne dieselbe *Muconsäure*.

Die Analysen der aus heifsem Wasser umkrystallisirten, bei 100° getrockneten, mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannten Verbindung lieferten folgende Zahlen:

I.	0,3025 Grm.	gaben	0,1573	Wasser u.	0,5528	Kohlensäure.
II.	0,3587	" "	0,1860	" "	0,6567	"
III.	0,4236	" "	0,2180	" "	0,7752	"
IV.	0,3927	" "	0,1990	" "	0,7189	"

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_8$:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{12}	72	50,00	49,84	49,93	49,91	49,93
H_8	8	5,55	5,78	5,76	5,72	5,63
O_8	64	44,45	—	—	—	—
	144	100,00.				

0,4239 Grm. des bei 100° getrockneten Zinksalzes gaben 0,5369 Kohlensäure und 0,1091 Wasser.

0,5823 Grm. des Zinksalzes gaben 0,2266 Zinkoxyd.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	34,79	34,54
H_6	6	2,89	2,86
O_6	48	23,19	—
2 ZnO	81	39,13	38,91
	207	100,00.	

Die Muconsäure $2HO.C_{12}H_6O_6$ ist eine zweibasische Säure; sie unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der Itaconsäure : $2HO.C_{10}H_4O_6$ durch den Mehrgehalt von 2 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff, und von der Adipinsäure durch den Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in blendend weifsen, zolllangen, häufig sternförmig gruppirten Säulen von seltener Schönheit, ohne Krystallwasser. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich; sie bedarf 110 Thl. Wasser von 16° C. zur Lösung. Die kalt gesättigte Lösung besitzt einen angenehmen, stark sauren Geschmack. Von Alkohol wird sie leicht, von Aether nur wenig gelöst.

Sie schmilzt bei 195° und erstarrt bei 185°. Längere Zeit auf 100° erhitzt erleidet sie unter Bräunung partielle Zersetzung.

Die Lösung der freien Säure fällt Eisenchlorid und salpetersaures Silber nicht. Das neutrale Ammoniaksalz fällt

Eisenchlorid röthlich und bringt in Silberlösung einen weifsen Niederschlag hervor, jedoch nur dann, wenn die Lösungen concentrirt sind.

Die Salze der Muconsäure sind meist leicht lösliche, amorphe, oder undeutlich krystallisirende Verbindungen.

Das neutrale *Zinksalz* ist in heifsem Wasser ziemlich leichtlöslich und scheidet sich aus der heifsen Lösung beim Erkalten als weifse amorphe Masse aus; es enthält kein Krystallwasser.

Das *Cadmiumsalz* bildet einen unkrystallisirbaren Syrup. Das *Blei-* und *Silbersalz* scheiden sich aus der heifsen Lösung beim Erkalten als weifses Mehl theilweise wieder aus.

Die Muconsäure läfst sich aufserordentlich leicht ätherificiren. Es genügt, dieselbe in absolutem Alkohol zu lösen und den Alkohol abzudestilliren, um eine reichliche Menge Muconsäureäther zu erhalten. Der Muconsäureäther ist eine farblose, ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

In der Absicht, die um zwei Atome Wasserstoff ärmere Säure : $2HO . C_{12}H_4O_6$ darzustellen, habe ich die chlorhaltige Säure mit Zink und Salzsäure behandelt. Aus der so gewonnenen Lösung krystallisirt beim Erkalten eine Säure in zolllangen Säulen aus und läfst sich leicht durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein erhalten. Dieselbe stimmte jedoch in allen Eigenschaften mit der Muconsäure überein.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat :

0,5046 Grm. gaben 0,9250 Kohlensäure und 0,2682 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	50,00	49,99
H_8	8	5,55	5,79
O_8	64	44,45	—
	144	100,00.	

Da es auf diese Weise nicht gelang, die Säure : $2HO . C_{12}H_4O_6$ darzustellen, so blieb noch zu prüfen, ob nicht durch

Einwirkung der chlorhaltigen Säure für sich allein auf granulirtes Zink in der Wärme ein günstigeres Resultat zu erzielen sei, im Sinne folgender Gleichung :

$$2\,HO\,.\,C_{12}H_2Cl_2O_6 + 4\,Zn = 2\,ZnO\,.\,C_{12}H_4O_6 + 2\,ZnCl.$$

Schliefst man die chlorhaltige Säure mit granulirtem Zink in eine Röhre ein und erhitzt einige Stunden auf 140° C., so bilden sich zwei Zinksalze, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht trennen lassen. Jedes für sich wurde in verdünnter siedender Salzsäure aufgelöst. Nach dem Erkalten schieden sich aus dem in heifsem Wasser schwer löslichen Zinksalze die nicht zu verkennenden Nadeln der chlorhaltigen Säure aus. Aus der Lösung des anderen Zinksalzes krystallisirte gleichfalls eine Säure in schönen Säulen aus, die nichts anderes als Muconsäure war.

Die Bildung der Muconsäure unter diesen Verhältnissen ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dafs die Hälfte der chlorhaltigen Säure unverändert geblieben ist, und dafs der bei der Auflösung des Zinks freigewordene Wasserstoff im status nascens sich sofort dem Wasserstoff der aus der anderen Hälfte der chlorhaltigen Säure primär entstandenen Säure : $2\,HO\,.\,C_{12}H_4O_6$ hinzuaddirt hat.

Da die Muconsäure zur Adipinsäure scheinbar in derselben Beziehung steht, wie die Itaconsäure zur Brenzweinsäure, wie folgende Zusammenstellung ihrer Formeln ausspricht :

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_{10}H_4O_6}_{\text{Itaconsäure}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,C_{10}H_6O_6}_{\text{Brenzweinsäure}}$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_{12}H_6O_6}_{\text{Muconsäure}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,C_{12}H_8O_6}_{\text{Adipinsäure}}$$

und da, wie Kekulé*) kürzlich nachgewiesen hat, die Itaconsäure nebst den beiden isomeren Säuren durch nascirenden Wasserstoff sehr leicht in Brenzweinsäure übergeht, so

*) Diese Annalen, Supplementbd. I, 342.

lag die Vermuthung nahe, dafs die Muconsäure durch fortgesetzte Behandlung mit Natriumamalgam sich in Adipinsäure werde umwandeln lassen. Alle in dieser Richtung angestellte Versuche haben negative Resultate gegeben, und es ist mir auf keine Weise gelungen, in die Muconsäure überhaupt mehr Wasserstoff einzuführen. Es scheint hiernach, dafs die Muconsäure und Itaconsäure nicht wirklich homologe Verbindungen sind, sondern verschiedenen Säurereihen angehören.

XXXVII. Ueber die secundären Alkohole;

von *Hermann Kolbe.*

Secundäre Alkohole nenne ich diejenigen Derivate des Methyloxydhydrats, worin (ähnlich den secundären Ammoniaken) zwei der drei typischen Methyl-Wasserstoffatome durch Alkoholradicale substituirt sind, primäre (normale) Alkohole diejenigen, welche nur eins jener typischen Wasserstoffatome durch ein Alkoholradical ersetzt enthalten. Sie stehen unter einander und zu dem Methylalkohol genau in demselben Verhältnifs, wie die secundären Aminbasen zu den primären und zum Ammoniak :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Ammoniak}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Primäres Amin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Secundäres Amin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO}_{\text{Typischer Alkohol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO}_{\text{Primärer Alkohol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO}_{\text{Secundärer Alkohol.}}$$

Von den secundären Alkoholen ist zur Zeit mit Sicherheit erst einer bekannt, nämlich das von Friedel *) aus dem Aceton durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff gewonnene, mit dem Propylalkohol isomere Dimethylcarbinoxydhydrat **) : $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$.

---

*) Diese Annalen CXXIV, 324 und CXXIX, 125. — Vgl. auch Zeitschrift f. Chemie u. Pharmacie 1862, S. 687 und 1864, S. 38.

**) Je mehr secundäre und voraussichtlich auch tertiäre Alkohole wir kennen lernen, desto fühlbarer wird das Bedürfnifs nach einer passenden Benennung derselben. Man könnte den Methylalkohol, die typische Verbindung, schlechthin als Alkohol bezeichnen, und das primäre Derivat desselben, welches ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Methyl vertreten enthält (den Aethylalkohol), „Methylalkohol", ferner den secundären Alkohol, worin ein Atom Methyl und ein Atom Aethyl die Stelle von zwei typischen Wasserstoffatomen einnimmt, „Aethyl-Methylalkohol" nennen. Diefs würde indefs leicht zu Verwechselungen führen, da man unter Methylalkohol etwas anderes als Aethylalkohol zu verstehen pflegt und Aethyl-Methylalkohol eher für äthylirten Methylalkohol : $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$, als für die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$ nehmen würde.

Nicht minder unbequem dürfte es sein, den Aethylalkohol als „Methyl-Methylalkohol", den methylirten Aethylalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$ als „Methyl-Methyl-Methylalkohol" zu bezeichnen.

Um diese Härten und mögliche Verwechselungen zu beseitigen, habe ich schon in meinem Lehrbuch der org. Chemie (Bd. II, S. 871) vorgeschlagen, das typische Radical : $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2$ mit einem neuen Namen zu belegen und etwa „*Carbin*" zu nennen. Zur Vermeidung des bei dieser Bezeichnung der Alkohole sich oft wiederholenden, unbequem langen Wortes „Carbinoxydhydrat", proponire ich, sie kurz als „Carbinole" zu bezeichnen. Es würde dann

Höchst wahrscheinlich gehören der Klasse der secundären Alkohole noch manche andere mehr oder weniger gut gekannte Verbindungen an, welche bisher nicht dafür angesehen sind. In erster Linie glaube ich den von Wurtz*) unter dem Namen „*Amylenhydrat*" beschriebenen, mit dem Amylalkohol isomeren Körper dazu rechnen zu dürfen, welchen derselbe aus Amylen durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, und durch Zersetzung des resultirenden Jodids mit Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser gewonnen hat.

Die primären und secundären Alkohole unterscheiden sich, abgesehen von anderen Punkten, wesentlich dadurch, dafs jene unter dem Einflufs passender Oxydationsmittel Aldehyde und die zugehörenden Säuren erzeugen, diese dagegen, statt der Aldehyde, Acetone und als deren weitere Zersetzungsproducte kohlenstoffärmere Säuren liefern.

Um die Vorfrage zu entscheiden, ob Wurtz's Amylenhydrat gleich dem damit isomeren Amylalkohol ein primärer

---

der Methylalkohol :	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Carbinol
der Aethylalkohol (der methylirte Methylalkohol) :	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Methylcarbinol
der Methyl-Aethylalkohol :	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Dimethylcarbinol
der Dimethyl-Aethylalkohol :	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Trimethylcarbinol
die Verbindung :	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Amyl-Aethyl-Methylcarbinol

zu nennen sein.

Ich werde von dieser Nomenclatur zur Bezeichnung der secundären und tertiären Alkohole Gebrauch machen. Für die primären Alkohole werden die eingebürgerten bisherigen Namen beizubehalten sein.

*) Diese Annalen CXXV, 114 und CXXIX, 365.

Alkohol sei, oder nicht, war es defshalb wichtig, sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zu kennen. Da Wurtz in dieser Richtung keine Versuche angestellt hat, so habe ich selbst das Verhalten desselben gegen eine Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure untersucht.

Die Darstellung*) dieses Pseudoamylalkohols beziehungsweise des Jodids geschieht auf folgende Weise. Reines, wiederholt rectificirtes, aus Amylalkohol mittelst Chlorzink gewonnenes Amylen wird mit etwa dem gleichen Volumen farbloser wässeriger rauchender Jodwasserstoffsäure in Glasröhren hermetisch eingeschlossen und einige Stunden lang auf etwa 130° C. erhitzt. Die beiden Flüssigkeiten färben sich beim Durchschütteln schon in der Kälte bräunlich. Nach dem Erhitzen erscheint die Farbe noch dunkler. — Der Inhalt mehrerer solcher Röhren wird nach dem Erkalten vereinigt, wiederholt mit Wasser geschüttelt, und das schwere gelbbraune Oel über Chlorcalcium getrocknet. Bei nachheriger Destillation geht zuerst unter 100° C. Amylen, dann zwischen 125 und 132° C. hauptsächlich Pseudoamyljodid über. Durch wiederholte Rectificationen gewinnt man letzteres von ziemlich constanter Siedetemperatur (bei 130° C.); es ist aber auch dann immer noch dunkel gelbbraun gefärbt.

Um dieses Jodid in das Oxydhydrat umzuwandeln, wird eine demselben *reichlich* äquivalente Menge salpetersaures Silberoxyd mit warmer Barytlösung gefällt, das Silberoxyd wiederholt ausgewaschen und hernach in viel Wasser vertheilt. In diese Mischung wird das Jodid nach und nach unter öfterem Abkühlen des Gefäfses in kleinen Portionen eingetragen und damit so lange durchgeschüttelt, bis das Silberoxyd in gelbes Jodsilber umgewandelt ist. Das Ganze wird hernach aus einem Oelbade destillirt, wobei der gebil-

---

*) Wurtz hat darüber nur kurze Andeutungen gegeben.

dete Pseudoamylalkohol nebst secundär erzeugtem Amylen und dem von Wurtz beschriebenen Producte mit höherem Siedepunkte überdestillirt.

Da der Pseudoamylalkohol nicht unbeträchtlich in Wasser löslich ist, so sättigt man das Destillat zweckmäfsig mit Kochsalz. Die abgehobene leichtere Oelschicht wird über geschmolzenem kohlensaurem Kali getrocknet, und hernach destillirt. Durch wiederholte Rectification erhält man das Product von ziemlich constantem Siedepunkt (108° C.).

Der Geruch desselben ist, wie schon Wurtz bemerkt hat, von dem des Amylalkohols gänzlich verschieden; er gleicht dagegen sehr dem des Butyls, welches man durch Electrolysen von wässerigem valeriansaurem Kali gewinnt, mit welchem der Pseudoamylalkohol zufällig auch gleiche Siedetemperatur hat. — Ich habe dieses Product analysirt, und wie Wurtz gefunden, dafs seine Zusammensetzung mit der des Amylalkohols übereinstimmt. Ueberhaupt habe ich durch die Versuche, welche ich mit jenem Körper anzustellen Veranlassung hatte, alle Angaben von Wurtz bestätigt gefunden.

Um zu erfahren, ob der Pseudoamylalkohol bei seiner Oxydation Valeral und Valeriansäure oder isomere Verbindungen liefert, habe ich eine ziemlich gesättigte heifse wässerige Lösung von 2 Theilen sauren chromsauren Kali's mit 3 Theilen Schwefelsäure gemischt, die Mischung in eine tubulirte Retorte mit aufwärts gekehrtem und mit einem Kühlrohr verbundenem Halse gebracht, und den Pseudoamylalkohol durch ein Trichterrohr tropfenweise einfliefsen lassen.

Jeder einfliefsende Tropfen bewirkt unter Gas- und Wärmeentwickelung eine ziemlich lebhafte Reaction, und die Flüssigkeit färbt sich nach und nach immer dunkler. Nachdem so eine entsprechende Menge des Oels eingetragen und die zuletzt grüne Flüssigkeit damit noch einige Zeit im

Sieden erhalten war, wurden die flüchtigen Producte abdestillirt.

Man erhält ein stark sauer reagirendes, aber nicht entfernt nach Baldriansäure riechendes wässeriges Destillat, auf welchem ein leichtes ätherisches Oel schwimmt von angenehmem Obstgeruch. Das ganze Destillat wurde mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschufs neutralisirt, das flüchtige Oel abdestillirt, darauf die rückständige Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt und abermals destillirt.

Das klare wässerige Destillat riecht deutlich nach Essigsäure und reagirt stark sauer. Es wurde heifs mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt. Die heifs filtrirte Salzlösung setzte beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen ab, ganz vom Aussehen des essigsauren Silberoxyds. Die Mutterlauge gab nach dem Eindampfen noch mehr davon. Die mit beiden Portionen gemachten Silberbestimmungen (64,6 pC. und 64,8 pC. Silber) passen genau auf die Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds.

Das, wie vorhin angegeben, von essigsaurem Kali abdestillirte, obstartig riechende, aber nicht entfernt an Valeral erinnernde Oel wurde mit frisch bereiteter concentrirter wässeriger Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Doch schied sich dabei keine Spur einer krystallinischen Verbindung ab.

Ich habe die Versuche, den Pseudoamylalkohol zu oxydiren, noch öfter wiederholt, und sowohl hinsichtlich der Verdünnung des Gemisches von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wie auch hinsichtlich des Mischungsverhältnisses beider mehrfach variirt, aber niemals eine andere Säure als Essigsäure und nie ein mit saurem schwefligsaurem Natron krystallinisch erstarrendes Oel erhalten.

Da der Geruch des bei jener ersten Oxydation neben Essigsäure auftretenden Oels von dem des Pseudoamylalkohols sich einigermafsen unterschied, so habe ich eine Portion davon über Chlorcalcium getrocknet, darauf destillirt und der Analyse unterworfen.

0,3583 Grm. gaben 0,413 Grm. Wasser und 0,904 Grm. Kohlensäure. Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

C	68,8
H	12,7
O	18,5.

Vergleicht man hiermit die Zusammensetzung des Pseudoamylalkohols, welcher aus 68,2 pC. Kohlenstoff, 13,6 pC. Wasserstoff und 18,2 pC. Sauerstoff besteht, so ist klar, dafs das analysirte Oel eine kohlenstoffreichere und wasserstoffärmere Verbindung enthält. In der That pafst die gefundene procentische Zusammensetzung sehr gut auf die einer Mischung gleicher Aequivalente Pseudoamylalkohol und Valeral, wie folgende übersichtliche Zusammenstellung versinnlicht.

Procentische Zusammensetzung :

von $C_{10}H_{12}O_2$		von $C_{10}H_{10}O_2$		von $C_{10}H_{12}O_2 + C_{10}H_{10}O_2$		gefunden
C_{10}	68,2	C_{10}	69,7	C_{20}	68,9	68,8
H_{12}	13,6	H_{10}	11,6	H_{22}	12,6	12,7
O_2	18,2	O_2	18,7	O_4	18,5	18,5
	100,0		100,0		100,0	100,0.

Dafs jenes Oel gleichwohl kein Valeral enthält, beweist nicht nur der vom starken Valeralgeruch gänzlich verschiedene Geruch desselben, sondern auch die Erfahrung, dafs saures schwefligsaures Natron damit keine krystallisirte Verbindung erzeugt. Aus letzterem Umstande dürfte überhaupt die gänzliche Abwesenheit eines Aldehyds zu folgern sein, da alle Aldehyde sich mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallinisch vereinigen.

Dasselbe gilt nicht auf gleiche Weise von allen Acetonen, denn, wie Freund *) ausdrücklich hervorhebt, verbindet sich das Diäthylaceton : $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$, sowohl dasjenige, welches er aus Propionsäurechlorid und Aethylzink dargestellt hat, wie auch das, welches durch trockene Destillation von propionsaurem Kalk erhalten wird, *nicht* mit saurem schwefligsaurem Natron.

Diefs bestärkt mich in der Vermuthung, dafs der in dem analysirten Oel enthaltene kohlenstoffreichere und wasserstoffärmere Körper ein mit dem Valeral isomeres Aceton ist. Aus Mangel an Material habe ich dasselbe durch fractionirte Destillationen von dem beigemischten Pseudoamylalkohol nicht trennen können. Vielleicht gelingt es, das in Frage stehende Aceton durch Benutzung anderer Oxydationsmittel (Platinmohr oder verdünnte Salpetersäure) aus dem Pseudoamylalkohol unmittelbar rein zu gewinnen.

Durch obige Versuche halte ich es für erwiesen, dafs der Pseudoamylalkohol nicht zu den primären Alkoholen gehört. Dagegen unterstützen seine Bildungsweise und sein Verhalten gegen saures chromsaures Kali und Schwefelsäure, womit das Verhalten des Friedel'schen Pseudopropylalkohols grofse Aehnlichkeit hat, die Ansicht, dafs er ein secundärer Alkohol ist.

Diese Ansicht involvirt die weitere Annahme, dafs das Amylen, aus welchem er entsteht, nicht das dem Aethylen $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$ wirklich homologe Amylen : $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}C_2$, sondern eine isomere Verbindung ist, nämlich entweder

methylirtes Butylen : $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2$

oder äthylirtes Propylen : $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}C_2$

*) Diese Annalen CXVIII, 11.

oder propylirtes Aethylen : $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2$.

Durch Vereinigung dieser drei dem eigentlichen (zur Zeit noch unbekannten) Amylen isomeren Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoff resultiren die Jodverbindungen dreier isomerer secundärer Alkoholradicale, nämlich

Methyl-Propyl-Carbinjodid $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, J$

Diäthyl-Carbinjodid $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2, J$

Propyl-Methyl-Carbinjodid $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}C_2, J$,

welche drei Jodverbindungen durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd folgende drei mit dem Amylalkohol isomere secundäre Alkohole liefern werden :

Methyl-Propyl-Carbinol $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$

Diäthyl-Carbinol $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$

Propyl-Methyl-Carbinol $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$.

Ich bin der Ansicht, dafs jener Pseudoamylalkohol die Zusammensetzung des letzten dieser drei secundären Alkohole hat, nämlich Propyl-Methyl-Carbinol ist, dafs ferner das aus dem Amylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink entstehende sog. Amylen nicht das eigentliche Amylen, sondern Propyl-Aethylen $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2$ ist, und dafs das primäre Oxydationsproduct des Pseudoamylalkohols die Zusammensetzung des Propyl-Methylacetons : $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ hat, als dessen weitere Oxydationsproducte Essigsäure und Kohlensäure auftreten :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}C_2O\,.\,HO + 2\,O = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + 2\,HO$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}C_2O\,.\,HO}_{\text{Propyl-Methyl-Carbinol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Propyl-Methyl-Aceton}}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + 12\,O = 2\,(HO\,.\,C_4H_3O_3) + 2\,HO + C_2O_4$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Propyl-Methyl-Aceton}} \qquad \underbrace{2\,(HO\,.\,C_4H_3O_3)}_{\text{Essigsäure.}}$$

Nachstehend will ich die Gründe darlegen, wefshalb ich glaube, den Pseudoamylalkohol für Propyl-Methyl-Carbinol halten zu müssen.

Es fällt auf, dafs, während viele andere flüchtige isomere Verbindungen, z. B. essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd, gleiche Siedetemperaturen haben, der Pseudoamylalkohol bei einer um 27° C. niedrigeren Temperatur (108° C.) siedet, als der bei 135° C. siedende isomere Amylalkohol. In ähnlicher Beziehung hinsichtlich der abweichenden Siedetemperaturen steht der bei 78° C. siedende, aus dem Aceton abgeleitete Pseudopropylalkohol zum wirklichen Propylalkohol, welcher bei 87° C. siedet.

Diese Wahrnehmung rief mir ins Gedächtnifs zurück, was ich vor 15 Jahren über die Siedepunktsdifferenzen scheinbar homologer organischer Ammoniake bemerkt habe*), dafs nämlich Methylanilin eine um nur 10° C. höhere Siedetemperatur besitzt, als das Anilin, und um 10° C. niedriger siedet, als das isomere Toluidin.

Schon damals erblickte ich in dieser Abweichung von der Regelmäfsigkeit der Siedepunktsdifferenzen homologer Körper einen Beweis für die inzwischen modificirte Annahme, dafs die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks nicht gleichwerthig seien. Ich bemerke hierzu, dafs **Peter Griefs** die Frage über die Gleichwerthigkeit resp. Ungleichwerthigkeit

*) Diese Annalen LXXVI, 52.

der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks neuerdings zum Gegenstand einer experimentellen Untersuchung gemacht und, einer Privatmittheilung nach, Thatsachen gesammelt hat, welche für die Ungleichwerthigkeit derselben beweisend sein dürften.

Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ und Methyl $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2$ sind augenscheinlich gleich constituirte Verbindungen. Tritt zu einem primären Amine, z. B. zum Anilin : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, der homologisirende Kohlenwasserstoff : C_2H_2 in der Weise hinzu, dafs das wirklich homologe Toluidin : $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ resultirt, so sehen wir die Siedetemperatur um circa 19° C. steigen. Die nämliche Temperaturdifferenz beobachtet man beim Aethylalkohol : $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$ und dem wirklich homologen primären Alkohol, dem Propyloxydhydrat : $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$.

Vereinigt sich aber mit dem Anilin die Gruppe : C_2H_2 in der Weise, dafs sie mit dem zweiten typischen Wasserstoffatom desselben Methyl bildet, und dafs nun Methyl dieses zweite Wasserstoffatom substituirt, wodurch ein secundäres Amin entsteht, so steigt die Siedetemperatur des Anilins damit nur um circa 10° C., und wenn im gleichen Sinne $2 \times C_2H_2$ in Vereinigung mit Anilin Aethylanilin erzeugt, so nimmt die Siedetemperatur des Anilins ebenfalls nur um ungefähr 2×10^0 C. zu. Der hiernach zu 202° C. berechnete Siedepunkt des Aethylanilins kommt dem beobachteten (204° C.) wenigstens sehr nahe *).

---

*) Wenn auch noch das dritte typische Wasserstoffatom des Ammoniaks durch ein Alkoholradical ersetzt wird, so steigt, wie

Gerade so, wie beim Anilin mit dem Eintritt von Methyl an Stelle des zweiten typischen Wasserstoffatoms die Siedetemperatur um 10° C. zunimmt, finden wir auch bei dem einzigen bislang mit Sicherheit bekannten secundären Alkohol, dem Dimethylcarbinol, eine Siedetemperatur, welche sich von der des isologen Aethylalkohols auch um nahezu 10° C. unterscheidet.

$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Anilin, siedet bei 182° C.

$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N$ Methyl-Anilin, siedet b. 192° C.

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Toluidin, siedet b. 201° C.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$ Aethylalkohol, siedet bei 78° C.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$ Dimethylcarbinol, siedet b. 87° C.

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$ Propylalkohol, siedet b. 97° C.

Wenn nun der Pseudoamylalkohol, wie sein Verhalten zu beweisen scheint, gleichfalls ein secundärer Alkohol ist, so läfst sich erwarten, dafs auch bei ihm sich ähnliche Siedepunktsverhältnisse zeigen, wie bei jenem Pseudopropylalkohol. Wäre er (vgl. S. 110) nach der Formel : $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$ zusammengesetzt, so würde man bei ihm die Siedetemperatur des Butylalkohols : 116° *plus* 10, d. i. 126° C., erwarten können. Entspräche seiner Zusammensetzung die Formel : $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$, so würde seine Siedetemperatur die des Propylalkohols : 97 *plus* 2 × 10, d. i. 117° C. sein. Hätte er die Zusammensetzung : $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$, so würde man bei ihm die Siedetemperatur des Aethylalkohols : 78 *plus* 3 × 10, d. i. 108° C. voraussetzen müssen.

es scheint, mit dem Eintritt von je C_2H_2 an dieser Stelle die Siedetemperatur um blofs circa 5° C.

In der That ist die Siedetemperatur des Pseudoamylalkohols 108° C. Hierdurch bin ich zuerst darauf geführt, ihn als Propyl-Methylcarbinol und folgerichtig das s. g. Amylen als propylirtes Aethylen : $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2$, so wie das als Oxydationsproduct primär auftretende Aceton als Propyl-Methylaceton : $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ zu betrachten.

Diese Annahme wird noch durch folgende weitere Erwägung unterstützt. Bei der Oxydation des Dimethylcarbinols entsteht als primäres Product Dimethylaceton, aus dem Propyl-Methylcarbinol Propyl-Methylaceton. Durch weiter gehenden Oxydationsprocefs liefert, wie auch Friedel beobachtet hat, jenes Dimethylaceton Essigsäure und ohne Zweifel Kohlensäure :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Dimethylaceton}} + 8\,O = \underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)[C_2O_2]O}_{\text{Essigsäure.}} + C_2O_4 + 2\,HO$$

Die Oxydation verläuft hierbei ähnlich wie beim Essigsäure-Aldehyd : $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$, blofs mit dem Unterschiede, dafs das eine, das typische Aldehydwasserstoffatom ersetzende Methyl zerstört wird, wogegen das andere in der Essigsäure erhalten bleibt.

Wäre aber der Pseudoamylalkohol Diäthylcarbinol, so würde aus ihm als erstes Oxydationsproduct Diäthylaceton $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ resultiren und es würden hieraus als weitere Oxydationsproducte Propionsäure : $HO\,.\,(C_4H_5)[C_2O_2]O$ und die entfernteren Zersetzungsproducte des zweiten Aethylatoms, voraussichtlich Essigsäure resp. Kohlensäure, hervorgehen :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Diäthyl-Aceton}} + 6\,O = \underbrace{HO\,.\,(C_4H_5)[C_2O_2]O}_{\text{Propionsäure}} + \underbrace{HO\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure.}}$$

Wäre er Methyl-Propylcarbinol, so würde man als Oxydationsproducte des primär entstandenen Methyl-Propylacetons Buttersäure und Kohlensäure zu erwarten haben :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Methyl-Propyl-Aceton}} + 8\,O = \underbrace{HO.(C_6H_7)[C_2O_2]O}_{\text{Buttersäure.}} + 2\,HO + C_2O_4$$

Als Propyl-Methylcarbinol sind von dem Pseudoamylalkohol folgerichtig keine anderen als die beobachteten Oxydationsproducte zu erwarten, nämlich Propyl-Methylaceton und sodann Essigsäure und Kohlensäure :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Propyl-Methyl-aceton}} + 12\,O = \underbrace{HO.(C_2H_3)[C_2O_2]O}_{\text{Essigsäure.}} + HO.C_4H_3O_3 + 2\,HO + C_2O_4$$

Bei diesem Procefs tritt ein Theil der Essigsäure, was auch in jener Gleichung durch andere Schreibweise ihrer Formel markirt ist, als secundäres Zersetzungsproduct des Propylradicals auf.

In diesem Gedankengange habe ich mir zur Controle die Frage vorgelegt, welche Oxydationsproducte ein secundärer Alkohol bei gleicher Behandlung liefern mufs, dessen Siedepunktsverhältnisse ihn als Aethyl-Propylcarbinol : $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$ erscheinen lassen, und mir dieselbe dahin beantwortet, dafs als erstes Oxydationsproduct Aethyl-Propylaceton entsteht und dafs aus diesem in zweiter Linie Buttersäure und Essigsäure resp. Kohlensäure sich bilden :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Aethyl-Propyl-aceton}} + 6\,O = \underbrace{HO.(C_6H_7)[C_2O_2]O}_{\text{Buttersäure}} + \underbrace{HO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure.}}$$

Wirklich haben Erlenmeyer und Wanklyn*) gefunden, dafs ihr Hexylalkohol, welchen ich als secundären

*) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1863, S. 564 ff.

Alkohol und zwar seiner Siedepunktsverhältnisse wegen für Aethyl-Propylcarbinol ansehen zu müssen glaube, bei Behandlung mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure genau die eben genannten Oxydationsproducte, nämlich Aethyl-Propylaceton (das s. g. Hexylaldehyd), Buttersäure, Essigsäure und Kohlensäure liefert.

Der Verlauf dieser Oxydation und insbesondere der Umstand, dafs dabei keine Säure mit der nämlichen Anzahl von Kohlenstoffatomen auftritt, wie der Hexylalkohol hat, beweist hinlänglich, dafs derselbe kein primärer Alkohol ist. Die Annahme, dafs er Aethyl-Propylcarbinol sei, gründet sich ursprünglich auf seine Siedetemperatur. Der primäre Butylalkohol, als dessen secundäres äthylirtes Substitutionsproduct der Hexylalkohol angesehen werden kann, siedet bei 116. Mit dem Eintritt von Aethyl an Stelle des zweiten typischen Wasserstoffatoms mufs den obigen Erörterungen gemäfs die Siedetemperatur sich um 2×10^0 erhöhen, also 136^0 C. betragen. Die beim Hexylalkohol beobachtete Siedetemperatur beträgt 137^0 C. Dafs das unter dem Namen Hexylaldehyd beschriebene Oxydationsproduct kein Aldehyd, sondern ein Aceton ist, halte ich für zweifellos.

Vielleicht ist auch der aus der Ricinusölsäure durch Erhitzen mit Kalihydrat erhaltene s. g. Caprylalkohol ein secundärer Alkohol, und zwar Methyl-Caproylcarbinol : $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O.HO$. Dafür spricht zunächst seine zwischen der berechneten Siedetemperatur des Oenanthylalkohols (173^0 C.) und Caprylalkohols (192^0 C.) in der Mitte liegende beobachtete Siedetemperatur von circa 180^0 C., welche nach vorzunehmender Correction noch um ein paar Grade höher ausfallen wird. Für jenes Methyl-Caproylcarbinol berechnet sich die Siedetemperatur zu $173^0 + 10^0 = 183^0$ C.

Zu Gunsten jener Annahme spricht ferner die gleich-

zeitige Bildung des dem Methyl-Caproylcarbinol zugehörenden Acetons, des sog. Methönanthols $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ und endlich der Umstand, dafs jener Alkohol bei der Oxydation eben so wie der Pseudoamylalkohol und der Pseudopropylalkohol nur kohlenstoffärmere Säuren liefert.

Untersuchungen über die Brom- und die Bromwasserstoff-Verbindungen des Valerylens;

von *E. Reboul* *).

Bekanntlich kann sich das Acetylen mit 2 At. Brom vereinigen, um eine Verbindung $C_4H_2Br_2$ zu bilden, welche Berthelot kennen gelehrt hat; aber ich habe gezeigt, dafs diese Verbindung nicht der vollständigen Sättigung des Acetylens durch das Brom entspricht, da bei Anwesenheit eines Ueberschusses des letzteren Körpers der Kohlenwasserstoff 4 At. desselben aufnimmt und in eine Verbindung $C_4H_2Br_4$ eingeht, in welcher seine Verwandtschaften vollkommen befriedigt sind. Wiewohl sich aus dieser Thatsache, welche die Vieratomigkeit des Acetylens beweist, die Vieratomigkeit aller anderen Kohlenwasserstoffe derselben Reihe folgern liefse, schien es mir doch nützlich, noch für ein anderes, von dem ersten möglichst entferntes Glied dieser Reihe die Vieratomigkeit direct nachzuweisen; für jetzt ist dieses letzte Glied das Valerylen $C_{10}H_8$, welches übrigens, wie ich bereits hervorgehoben habe, weder mit dem Acetylen noch mit dem Allylen die Eigenschaft gemein hat, mit ammoniakalischer

*) Compt. rend. LVIII, 974.

Kupferchlorürlösung einen kupferhaltigen Niederschlag zu geben.

Mit dem Brom giebt das Valerylen in der That zwei Verbindungen, $C_{10}H_8Br_2$ und $C_{10}H_8Br_4$, welche beide flüssig und mit dem zweifach-gebromten Amylen und dem zweifach-gebromten Bromamylen isomer sind.

Mit Bromwasserstoff giebt das Valerylen gleichfalls zwei Verbindungen : eine einfach-bromwasserstoffsaure und eine zweifach-bromwasserstoffsaure, welche mit dem einfach-gebromten Amylen und mit dem Bromamylen isomer sind.

Endlich giebt es noch eine gemischte Verbindung $\overset{''''}{C_{10}}H_8 \left\{\begin{matrix} HBr \\ Br_2 \end{matrix}\right.$, welche zwischen der Bromverbindung $C_{10}H_8Br_4$ und der Bromwasserstoffverbindung $C_{10}H_8$, 2 HBr in der Mitte steht, und welche, wie diese Verbindungen, der vollständigen Sättigung des Valerylens entspricht. Diese intermediäre Verbindung ist isomer mit dem einfach-gebromten Bromamylen.

Wenn man, nach Feststellung der Fähigkeit des Valerylens zur Bildung solcher Verbindungen, seine Eigenschaften mit denen des Allyls vergleicht, so läfst sich nicht verkennen, dafs zwischen diesen Körpern ein fast vollständiger Parallelismus existirt, sofern das Allyl $C_{12}H_{10}$ sich mit Br_4 vereinigt und, wie W u r t z diefs jetzt dargethan hat, mit Jodwasserstoff eine einfach- und eine zweifach-jodwasserstoffsaure Verbindung bildet. Es ist somit nicht unmöglich, dafs das Allyl das auf das Valerylen zunächst folgende Glied der Reihe $C_{2n}H_{2n-2}$ sei; es würden damit alle die Anomalieen verschwinden, welche sein Verhalten zeigt, wenn man es als einen dem Methyl, dem Aethyl u. s. w. analogen Kohlenwasserstoff $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$ betrachtet. Nur sein Siedepunkt (59°) erscheint als etwas zu niedrig; die directe Darstellung des

Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{10}$ aus dem gebromten Hexylen, wenn sie ausführbar ist, wird übrigens die Frage entscheiden lassen.

Bromwasserstoffverbindungen des Valerylens. — Wenn man wiederholt Valerylen mit concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure schüttelt, so erhitzt sich das Gemische, während sich gleichzeitig der Kohlenwasserstoff roth färbt. Durch Zusatz von Wasser, Waschen des entstandenen schweren Oels mit alkalischem Wasser und fractionirtes Destilliren dieses Oels gelingt es zwei Producte zu isoliren.

Das erste, welches die bei Weitem gröfsere Menge bildet und gegen 112° übergeht, ist die einfach-bromwasserstoffsaure Verbindung, $C_{10}H_8 . HBr$. Diese Verbindung siedet etwas niedriger als das damit isomere einfach-gebromte Amylen, dessen Siedepunkt bei 115° liegt, und sie unterscheidet sich von dem letzteren aufserdem in bestimmter Weise dadurch, dafs sie direct 2 At. Brom unter Bildung einer *flüssigen* Verbindung $C_{10}H_8\left\{\begin{matrix}HBr\\Br_2\end{matrix}\right.$ aufnimmt, während das gebromte Amylen unter denselben Umständen einen isomeren krystallinischen Körper, das gebromte Bromamylen $C_{10}H_9Br . Br_2$ liefert.

Das zweite Product siedet gegen 170 bis 175°; es ist eine zweifach-bromwasserstoffsaure Verbindung, $C_{10}H_8\left\{\begin{matrix}HBr\\HBr\end{matrix}\right.$, welche flüssig und mit dem Bromamylen isomer ist.

Bromverbindungen des Valerylens. — Wenn man zu einer kleinen, mittelst eines Gemisches aus Eis und Salz kalt erhaltenen Menge Valerylen Brom tropfenweise zutreten läfst und mit dem Zusatz von Brom etwas vor dem Zeitpunkt aufhört, in welchem rothe Färbung bleibt, dann eine neue Menge Valerylen, dann wieder Brom zusetzt, und so fortfährt, um innerhalb einer beträchtlichen Menge Bromvalerylen

zu operiren, damit die sehr energisch eintretende Einwirkung gemäfsigt werde : so erhält man ein sehr schweres Oel, welches ein Gemische von Zweifach- und Vierfach-Bromvalerylen nach veränderlichen Verhältnissen ist. Unterbricht man die Operation, so wie die Entfärbung nicht mehr *unmittelbar* eintritt, so herrscht die erstere Verbindung bei Weitem vor; nach einer genügend langen Zeit hingegen, und im Schatten, erhält man nur das Vierfach-Bromvalerylen; zugleich entwickeln sich einige Dämpfe von Bromwasserstoffsäure, herrührend von einer secundären Einwirkung des Broms auf das Vierfach-Bromvalerylen. In der Sonne erfordert die vollständige Umwandlung des Valerylens zu Vierfach-Bromvalerylen $C_{10}H_8''''.Br_4$ nur eine oder höchstens zwei Stunden, aber es entwickeln sich dabei beträchtliche Mengen Bromwasserstoffsäure und aus der Flüssigkeit scheiden sich nach dem Waschen und Trocknen derselben bald, wenn auch in kleiner Menge, Krystalle des Derivats $(C_{10}H_7Br)''''.Br_4$ aus.

Es lassen sich also durch directe Einwirkung von überschüssigem Brom auf Valerylen erhalten :

1) Eine flüssige Verbindung $C_{10}H_8''''.Br_4$, die noch bei -10^0 flüssig bleibt, sehr schwer und dicklich ist, und mit dem zweifach-gebromten Bromamylen $C_{10}H_8Br_2.Br_2$ isomer ist, welches ein starrer Körper sein mufs, da schon das einfach-gebromte Bromamylen ein solcher ist;

2) Ein Brom-Substitutionsproduct der vorhergehenden Verbindung : $(C_{10}H_7Br)''''.Br_4$ (*a*), welches warzenförmige krystallinische Ausscheidungen bildet, die aus rhombischen, nach allen Richtungen sich durchkreuzenden Blättchen bestehen, ziemlich löslich in Aether, schmelzbar und ohne merkliche Zersetzung flüchtig sind.

Das Zweifach-Bromvalerylen $C_{10}H_8Br_2$ bildet sich, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, nicht im reinen Zustande

durch directe Vereinigung, aber wenn man das möglichst wenig von der Vierfach-Bromverbindung enthaltende Bromvalerylen der Destillation unterwirft und das unterhalb 200° Uebergehende für sich aufsammelt, so giebt dieser Theil, in angemessener Weise rectificirt, eine gegen 166 bis 172° siedende Flüssigkeit, welche genau die Zusammensetzung des Zweifach-Bromvalerylens $C_{10}H_8Br_2$ besitzt. Bei dem Zusammenbringen mit Brom vereinigt sich diese Flüssigkeit, namentlich in der Sonne, rasch mit demselben; es bildet sich eine flüssige Vierfach-Bromverbindung, aus welcher sich, nur wenn man im Sonnenschein operirt hat, Krystalle einer gebromten Vierfach-Bromverbindung (*b*) ausscheiden, die von denen der eben so zusammengesetzten, oben mit *a* bezeichneten verschieden sind. Bei raschem Erhitzen verflüchtigen sie sich ohne zu schmelzen und geben sie ein weifses krystallinisches Sublimat (die andere Verbindung giebt einen flüssigen Ring), während einige Spuren von Kohle zurückbleiben. Die Krystallform, die Einwirkung der Wärme, die verschiedene Löslichkeit in Aether weist mit Bestimmtheit nach, dafs diese beiden Bromverbindungen isomer sind. Es geht hieraus hervor, dafs es auch zwei Vierfach-Bromverbindungen geben mufs, welche unter sich und vermuthlich mit dem zweifach-gebromten Bromamylen isomer sind. Ihre Existenz läfst sich begreifen, wenn man annimmt, dafs die eine aus der directen Bindung von Br_4 durch $C_{10}H_8$ hervorgeht, die andere aus der successiven Bindung von je 2 At. Brom, wie diefs die folgenden Formeln andeuten :

$C_{10}H_8'''' . Br_4$	$C_{10}H_8 . Br_2 , Br_2$
$C_{10}H_7Br'''' . Br_4$	$C_{10}H_7Br . Br_2 , Br_2$
Verbindung *a*	Verbindung *b*.

Ueber die Einwirkung des Jods und der Jodwasserstoffsäure auf das Acetylen;

von *M. Berthelot* *).

---

1) Das Jod und das Acetylen scheinen sich bei gewöhnlicher Temperatur, selbst unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, nicht mit einander zu verbinden. Aber wenn man beide Substanzen in einem zugeschmolzenen Kolben 15 bis 20 Stunden lang auf 100° erhitzt, so wird das Acetylen absorbirt und man erhält eine krystallinische, dem Jodäthylen sehr ähnliche Jodverbindung, welche gegen 70° schmilzt und deren Zusammensetzung durch die Formel $C_4H_2J_2$ ausgedrückt ist.

2) Die Jodwasserstoffsäure in gesättigter wässeriger Lösung absorbirt langsam, bei gewöhnlicher Temperatur, das Acetylen, unter Bildung einer flüssigen Verbindung $C_4H_4J_2 = C_4H_2 + 2\,HJ$, welche gegen 182° ohne erhebliche Zersetzung flüchtig ist. Das specifische Gewicht dieses Körpers ist etwa das Zweifache von dem des Wassers. Die Bildung dieses Körpers findet statt gemäfs der Einwirkung, welche ich als eine allgemein anwendbare für die Vereinigung der Wasserstoffsäuren mit den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n}$ kennen gelehrt habe ($C_{2n}H_{2n} + HJ = C_{2n}H_{2n}, HJ$), und welche seitdem so zahlreiche Anwendungen gefunden hat. Das zweifach-jodwasserstoffsaure Acetylen ist isomer mit dem Jodäthylen und wird ohne Zweifel den Ausgangspunkt für isomere Derivate abgeben, nämlich für einen mit dem Glycol isomeren zweiatomigen Alkohol und für die Aetherarten desselben. Man wird bemerken, dafs das jodwasserstoffsaure

---

*) Compt. rend. LVIII, 977.

Acetylen beständiger ist als das Jodäthylen, im Gegensatz zu dem, was für die dem Propylen, dem Amylen und ihren Wasserstoffverbindungen entsprechenden einatomigen Reihen statt hat.

3) Das Jodacetylen und die jodwasserstoffsaure Verbindung geben bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wieder das Acetylen. Das Jodäthylen giebt unter denselben Umständen eine gewisse Menge Acetylen. Ich erinnere daran, dafs Reboul ähnliche Beobachtungen bezüglich der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die bromhaltigen Derivate der vorhergehenden Gase veröffentlicht hat.

4) Das Acetylen läfst bei dem Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 100° eine gasförmige oder sehr flüchtige bromhaltige Verbindung entstehen, welche mit dem überschüssigen Acetylen gemischt bleibt und wie es durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt wird; sie ist vermuthlich das mit dem einfach-gebromten Aethylen isomere einfach-bromwasserstoffsaure Acetylen C_4H_3Br. — Eine analoge, aber chlorhaltige Verbindung findet sich fast immer in dem aus der Kupferverbindung des Acetylens bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure dargestellten Acetylen.

5) Diese Körper erinnern an die verschiedenen Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen des Terpentinöls, namentlich die zweifach-chlorwasserstoffsaure Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2HCl und die einfach-chlorwasserstoffsaure Verbindung $C_{20}H_{16}$, HCl; sie sind auch analog einigen in neuerer Zeit von Wurtz entdeckten Derivaten des Allyls.

Die Beziehungen aller dieser Körper und der Derivate, welche sich nach bekannten Methoden leicht von ihnen ableiten liefsen, sind denjenigen vergleichbar, auf welche ich vor längerer Zeit aufmerksam gemacht habe einerseits für das Trichlorhydrin $C_6H_5Cl_3$ und das Epidichlorhydrin $C_6H_4Cl_2$,

welche beide denselben Alkohol (das Glycerin) hervorzubringen vermögen, andererseits für das Jodpropylen $C_6H_6J_2$ und den Jodwasserstoffsäure-Allyläther C_6H_5J, welche zwei verschiedene Alkohole, einen zweiatomigen und einen einatomigen, hervorzubringen vermögen.

6) Das Acetylen wird durch Erhitzen mit Chlorzink auf 240° zu einem polymeren Körper umgewandelt, dessen Aussehen, Geruch und Schwerflüchtigkeit an den Gas-Theer erinnern.

Ich fühle mich noch zu der Erklärung verpflichtet, dafs ich mich zu der vorliegenden, ursprünglich mir für später vorbehaltenen Mittheilung entschlossen habe, nachdem mich Reboul von seinen interessanten und ausgedehnten Untersuchungen über das Valerylen in Kenntnifs gesetzt hatte.

Ueber die Einwirkung des Broms und des Jods auf das Allylen;

von *A. Oppenheim* *).

Die neuerdings von Berthelot über das Acetylen und von Reboul über das Valerylen veröffentlichten Untersuchungen veranlassen mich, den Anfang einer Reihe von Untersuchungen mitzutheilen, welche ich über die Verbindungen des mit diesen Kohlenwasserstoffen homologen Allylens ausgeführt habe. Ich habe mich für die Darstellung des letzteren Körpers des von Sawitsch angegebenen Verfahrens bedient. Das dazu verwendete Brompropylen wurde

*) Compt. rend. LVIII, 1047.

zuerst aus rohem Jodallyl bereitet; diese Bereitungsweise hat Nachtheile, auf welche ich hier aufmerksam machen will. Der Siedepunkt dieser Bromverbindungen erhebt sich von 40 auf 210°, und alle Producte der fractionirten Destillation derselben enthalten mehr oder weniger beträchtliche Mengen Jod; auch ist es schwierig, die rationellen Formeln dieser Substanzen festzustellen. Der gröfsere Theil dieser unreinen Bromverbindungen, welcher zwischen 120 und 180° siedet, wird durch alkoholische Kalilösung fast vollständig zu gebromtem Propylen umgewandelt. Die Darstellung des Brompropylens aus Jodallyl ist nicht vortheilhafter als das Verfahren, Oelsäure oder Amylalkohol oder Petroleum durch eine rothglühende Röhre zu leiten.

Das Allylen, welches man aus dem auf die eine oder die andere Art dargestellten Brompropylen erhält, vereinigt sich mit dem Brom und mit dem Kupfer aus einer Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak. Es ergaben sich keine Verschiedenheiten zwischen den Verbindungen des Allylens, je nach dem dieses nach den zwei verschiedenen Arten dargestellt war.

Das Allylengas ist sehr löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Wasser. Man mufste es in Flaschen aufsammeln, die mit concentrirter Kochsalzlösung gefüllt waren.

Läfst man, im Schatten, Brom tropfenweise in eine mit Allylen gefüllte Flasche fallen, oder Bromdampf langsam zutreten, so bildet sich sofort ein klares und durchsichtiges Gemische von zwei verschiedenen Bromverbindungen. Operirt man im directen Sonnenlicht, so läfst der erste in das Allylen fallende Tropfen Brom Bromwasserstoffsäure sich entwickeln und man erhält eine schwarze, theilweise verkohlte Flüssigkeit, welche bromhaltige Producte einschliefst, die noch nicht isolirt worden sind. Die zwei Bromverbindungen,

welche sich im Schatten bilden, können durch Destillation im leeren Raum rein erhalten werden.

Die eine Verbindung, das *Zweifach-Bromallylen* $C_3H_4Br_2$ ist eine farblose Flüssigkeit von süfslichem Geschmack, deren Dämpfe die Augen stark reizen. Das specifische Gewicht ist = 2,05 bei 0°. Die Verbindung siedet an der Luft ohne sich zu zersetzen. Bei der Destillation geht der gröfsere Theil bei etwa 132° über, aber das von 126° (wo das Sieden beginnt) bis 132° und das von 132 bis 138° Uebergehende besteht auch noch aus Zweifach-Bromallylen. Durch den Siedepunkt ist dasselbe bestimmt von den zwei mit ihm isomeren Verbindungen unterschieden : dem bei 151 bis 152° siedenden zweifach-bromwasserstoffsauren Glycidäther (Reboul) und dem bei 120° siedenden zweifach-gebromten Propylen (Cahours). Es verbindet sich mit Brom im Schatten ohne Entwickelung von Bromwasserstoffsäure.

Das *Vierfach-Bromallylen* $C_3H_4Br_4$ bildet den gröfseren Theil des Productes der Einwirkung des Broms auf das Allylen. Es ist eine farblose, deutlich campherartig riechende Flüssigkeit von 2,94 spec. Gewicht bei 0°. Unter dem Druck von 1 Centimeter geht es fast vollständig zwischen 110 und 130° über. Bei der Destillation an der Luft entwickelt es Bromwasserstoffsäure. Sein Siedepunkt liegt zwischen 225 und 230° etwa, und somit niedriger als der der Bromverbindung des zweifach-bromwasserstoffsauren Glycidäthers (250 bis 252°; Reboul), aber nahekommend dem der Bromverbindung des zweifach-gebromten Propylens (226°; Cahours). Quecksilber wirkt auf das Vierfach-Bromallyl bei 100° nicht ein; bei 130° verkohlt es dasselbe vollständig.

Das Jod verbindet sich nur schwierig mit dem Allylen. Als eine mit eingeschliffenem Stöpsel versehene, 1 Liter Allylen und 2 Aeq. Jod enthaltende Flasche zwei Wochen

lang der Sonne ausgesetzt gewesen war, enthielt sie noch Allylen und freies Jod. Am Boden der Flasche fanden sich einige Tropfen von Zweifach-Jodallylen. Die Bildung dieser Verbindung wird durch Erwärmen im Wasserbade nicht in bemerklicher Weise befördert; aber es bietet Vortheile, das trockene Jod durch eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff oder in Jodkalium zu ersetzen.

Das *Zweifach-Jodallylen* $\text{Є}_3H_4J_2$ ist eine farblose Flüssigkeit. Bei der Destillation zersetzt es sich. Bei Zusatz von Brom erhitzt sich die Flüssigkeit beträchtlich, Jod wird ausgeschieden und man erhält Vierfach-Bromallylen.

Vorläufige Mittheilungen über die chemische Natur der Gallenfarbstoffe;

von *Richard L. Maly*,

Med. Dr., und Assistent der Physiologie an der Grazer Universität *).

Die chemische Natur der Gallenfarbstoffe ist ein gänzlich unbebautes Feld; kaum hat man sich darüber jemals geäufsert.

Die Analysen, die mehrmals von dem einen oder andern Farbstoffe ausgeführt wurden, gaben die procentische Zusammensetzung und die nur höchst dürftig an, da keine Eigenschaft der Farbstoffe, wie sie früher auf verschiedene Weise dargestellt wurden, eine Garantie der Reinheit darbot.

Diese war erst gegeben, als Valentiner aus Gallensteinen und Brücke aus Galle den rothgelben Farbstoff, das

---

*) Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien.

Cholepyrrhin (oder Biliphäin), mittelst Chloroform isoliren und krystallinisch darstellen lehrten.

Auf diese Weise wurde das Cholepyrrhin auch zu den folgenden Versuchen dargestellt, und zwar aus Menschengalle. Ochsengalle, die man in beliebiger Quantität haben könnte, enthält davon gar wenig und ist ganz grün; eben so Schafgalle. Die Schweinegalle ist zwar ganz dunkelgelb, allein ihr entzieht Chloroform so wenig, dafs sie dazu nicht zu brauchen ist.

Alles Cholepyrrhin war zu den angestellten Versuchen zweimal umkrystallisirt; von ihnen theile ich vorderhand mit Ausschlufs von Analysen Folgendes mit:

Alkoholische oder wässerige Kalilösung entwickelt aus Cholepyrrhin schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak; die Flüssigkeit färbt sich für kurze Zeit roth und wird dann grüngelb.

Eben so wirkt Natronlauge.

Von Barytwasser wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen in einem Kölbchen entwickelt sich aber ebenfalls Ammoniak und es scheiden sich grüne Flocken einer Baryumverbindung ab. Ganz ähnlich verhält sich Kalkmilch.

Diesen Versuchen zu Folge müfste das Cholepyrrhin entweder ein Amid oder ein Ammoniumsalz sein; beide sind aber auch durch Säuren zersetzbar. Es wurde also, da das Cholepyrrhin nur in Chloroform als solches löslich ist, mit Eisessig operirt, als einer Säure, die sich mit Chloroform leicht mischt. In einer Eprouvette mit Chloroform und Eisessig gekocht zeigte das Cholepyrrhin keine entschiedene Reaction. Nun wurde in eine Reihe schwerschmelzbarer Glasröhren eine gesättigte chloroformige Cholepyrrhinlösung, oder auch überschüssiges darin suspendirtes Cholepyrrhin und circa die Hälfte des Volums Eisessig eingeschmolzen und im Wasserbade durch 8 bis 12 Stunden erwärmt.

Nach dieser Zeit war der Inhalt derselben statt einer orangen Lösung eine dunkele, in dünneren Schichten prachtvoll feurig-grüne.

Es war also das ganze Cholepyrrhin in Biliverdin verwandelt worden und dieses blieb im sauren Chloroform mit seiner schönen Farbe gelöst.

Der Inhalt eines solchen Rohrs wurde in Wasser gegossen; unten sammelte sich die dunkelgrüne Chloroformschichte, während das Wasser den Eisessig aufnahm. Erstere Schichte wurde so lange mit Wasser gewaschen, als dieses sauer abflofs. Dann vereinigte man die wässerigen Flüssigkeiten und brachte sie im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand in concentrischen weifsen Ringen enthielt essigsaures Ammonium; es war also ein Theil des Stickstoffs im Cholepyrrhin durch die Einwirkung des Eisessigs in Form von Ammoniak abgespalten. Die mit Wasser gewaschene und von der Essigsäure befreite Chloroformschichte gab, nachdem das Lösungsmittel abgedunstet war, einen dunkelfast schwarzgrünen Rückstand von reinem Biliverdin.

Auch andere Säuren, wie Salzsäure, Weinsäure bringen eine gleiche Reaction unter Bildung von Biliverdin, nur nicht so rein und vollständig zu Wege.

Diese und die vorigen Reactionen lassen unverkennbar das Cholepyrrhin als ein Amid erscheinen (ein Ammoniumsalz hätte zur Spaltung wohl keiner so lange dauernden Einwirkung gebraucht), das sowohl, wie der Character der Amide mit sich bringt, durch Alkalien, als durch Säuren gespalten wird, in die entsprechende Säure — hier Biliverdin — und in den Rest NH_3, der im ersten Falle entweicht, im zweiten als einfaches Ammoniumsalz sich vorfindet.

Das Biliverdin ist eine Säure, das Cholepyrrhin ihr Amid (Biliverdinamid). Ersteres gehört dem Wasser-, letzteres dem

Ammoniaktypus an, oder sie verhalten sich wie Kohlensäure und Harnstoff.

Man hielt früher immer das Biliverdin für ein Oxydationsproduct des Cholepyrrhins, indem es in kalischer Lösung der Luft ausgesetzt, oder anfänglich bei der Gallenfarbprobe mit Salpetersäure sich grünte; diefs war aber, wie man sieht, keine Oxydation, sondern eine Zersetzung des Ammoniakmoleculs, einmal durch ein Alkali, das anderemal durch eine Säure. In den oben erwähnten zugeschmolzenen Röhren war der gröfste Theil mit Flüssigkeit erfüllt, im Rest des Raumes die Luft durch Chloroformdampf verdrängt und doch war die Bildung des Biliverdins eine so vollständige.

Hat man vom Inhalt eines solchen Rohrs alle Essigsäure mit Wasser weggewaschen, so löst sich das rückbleibende Biliverdin (das Chloroform dunstet nebenbei fast ganz ab) in Weingeist mit eben so schön grüner Farbe. Eine solche weingeistige Lösung wird :

1) Von Wasser unter Ausscheidung des Biliverdins gefällt.

2) Mit Salpetersäure bekommt man sehr schön die Gallenfarbprobe.

3) Wässerige Kalilösung trübt nicht, macht die Flüssigkeit saftgrün, später gelb.

4) Auch wässeriges Ammoniak läfst diese alkoholische Lösung klar im Gegensatze zu reinem Wasser, zum Beweise, dafs sich eine in Wasser lösliche Verbindung bildet.

5) Die Natriumverbindung ist ebenfalls in Wasser löslich. Trägt man in die kochende alkoholische Lösung kohlensaures Natron, so kann man den Alkohol abdunsten und der Rückstand ist in Wasser mit schön grüner Farbe löslich. Es bedarf also nicht erst der Taurochol-

säure, die Löslichkeit des Biliverdins in der wässerigen Galle zu erklären.

6) Im Gegensatze zu den Alkaliverbindungen sind die biliverdinsauren Erdalkalien (Ca, Ba) in Wasser unlösliche dunkelgrüne Niederschläge. Sie entstehen auch, wie schon erwähnt, bei Einwirkung von Aetzbaryt und Aetzkalk auf Cholepyrrhin.

7) Mit Bleizucker bekommt man ebenfalls einen grünen Niederschlag unter fast gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit.

8) Salpetersaures Silber erzeugt eine dunkelbraune Färbung.

So wie es gelingt, aus dem Cholepyrrhin das Biliverdin darzustellen, so kann man auch umgekehrt letzteres in ersteres verwandeln durch Zuführung von Ammoniak. Diefs gelang nach einigen Umwegen nach einer Methode, wonach sich häufig Amide bilden, nämlich durch Abgabe von Wasser aus dem Ammoniumsalz auf folgende Weise : Ueber Biliverdin, das sich in Chloroform gelöst und von Essigsäure theilweise befreit in einem Kölbchen befand, wurde trockenes Ammoniakgas geleitet und das Kölbchen zugleich in einem Chlorcalciumbade auf 120 bis 130° C. erwärmt. Das Chloroform verflüchtigte sich dabei; der Rückstand war braungelb, wurde in Ammoniak gelöst, dann mit Chloroform und so viel Essigsäure als zur Uebersättigung des Ammoniaks nothwendig war geschüttelt und die chloroformige Schichte mit einem Scheidetrichter getrennt. Aus dem Rückstand dieser Schichte nahm Alkohol etwas durch die Essigsäure gebildetes Biliverdin weg, worauf nun Cholepyrrhin allein zurückblieb, das in Chloroform gelöst u. s. w. die ursprünglichen Krystalle zeigte.

Die quantitativen Resultate halte ich vorläufig zurück, um sie später in einer gerundeten Darstellung vereint mitzutheilen.

Graz, im April 1864.

Ueber die Producte der Oxydation des Amylenhydrats und die Isomerie unter den Alkoholen;

von *A. Wurtz* *).

Schüttelt man Amylenhydrat mit einer mäfsig concentrirten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so erwärmt sich das Gemische von selbst und färbt sich dunkelbraun, und bei der Destillation gehen flüchtige Producte über. Erhitzt man zur Beendigung der Einwirkung, so färbt sich die Flüssigkeit grün. Zugleich läfst sich eine Entwickelung von Kohlensäure nachweisen. Die bei der Destillation übergegangene Flüssigkeit besteht aus einer wässerigen und einer aufschwimmenden ätherartigen Schichte. Wenn man nach Abscheidung der letzteren mit der Destillation fortfährt, so geht eine erhebliche Menge Essigsäure über, welcher eine kleine Menge einer in der Reihe höher stehenden Säure, vermuthlich Propionsäure, beigemischt ist.

Die auf dem Wasser schwimmende und in ihm unlösliche Flüssigkeit scheidet sich bei Behandlung mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron in zwei Theile : einen sich lösenden, welcher ein Gemische von Acetonen ist, und einen ungelöst bleibenden.

Aus dem letzteren kann man, nach dem Entwässern desselben mittelst Chlorcalcium, drei Producte abscheiden :

Eines siedet unterhalb 50° ; es ist Amylen.

Das zweite geht zwischen 93 und 98° über ; es ergab die Zusammensetzung des Butylenhydrats.

Das dritte geht zwischen 102 und 110° über ; es ist unangegriffen gebliebenes Amylenhydrat.

Bei einem Versuche, bei welchem 34 Grm. Amylenhydrat,

*) Compt. rend. LVIII, 971.

das bei 102 bis 110° überging, mit einer Lösung von 50 Grm. zweifach-chromsauren Kali's, die mit 55 Grm. Schwefelsäure versetzt war, behandelt wurden, wurden 15 Grm. einer in zweifach-schwefligsaurem Kali unlöslichen Flüssigkeit erhalten, und die letztere ergab durch fractionirte Destillation 2 Grm. Amylen, nahezu 4 Grm. einer zwischen 93 und 98° übergehenden Flüssigkeit, und 5 Grm. einer oberhalb dieser Temperatur übergehenden Flüssigkeit.

Ich betrachte es als wahrscheinlich, dafs die Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung und den Siedepunkt des Butylenhydrats zeigt, hier durch die Oxydation des Amylenhydrats, indem das letztere $ЄH_2$ verlor, gebildet wurde. Doch kann ich nicht in bestimmterer Weise aussprechen, dafs die Sache sich so verhalte.

Uebersättigt man die Lösung im wässerigen zweifach-schwefligsauren Natron in der Kälte mit trocknem kohlensaurem Kali und destillirt, so sammelt sich in der Vorlage eine wässerige Flüssigkeit, auf welcher eine ätherartige Schichte schwimmt. Zusatz von trocknem kohlensaurem Kali zu der wässerigen Flüssigkeit bewirkt abermalige Ausscheidung einer unlöslichen Schichte. Dieses unlösliche Product ist ein Gemische von Acetonen oder analogen Körpern, ein Gemische, welches von 60° an bis gegen 100° siedet. Ich habe daraus eine Flüssigkeit abgeschieden, die zwischen 57 und 59° überging, und die genau den Geruch und die Zusammensetzung des gewöhnlichen Acetons besafs. Wie das letztere löste sich das in Rede stehende Product vollständig in Wasser und bildete mit schwefligsaurem Natron eine krystallinische Masse.

Ich mufs noch bemerken, dafs die Menge des vom zweifach-schwefligsauren Natron abgeschiedenen Productes nur wenig beträchtlich war. Auch ist es mir nicht gelungen, aus der oberhalb 60° siedenden Flüssigkeit ein anderes Aceton

im Zustande der Reinheit abzuscheiden, wenn auch die Analyse und der Siedepunkt mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit eines solchen Productes hinwiesen.

Wenn wir die Kohlensäure und das Butylenhydrat bei Seite lassen, so sind also die hauptsächlichsten Oxydationsproducte des Amylenhydrats : zuerst Essigsäure, sodann eine kleine Menge Aceton und höherer Acetone.

Ich habe festgestellt, dafs das Amylen selbst dieselben Producte liefert. Erhitzt man diesen Kohlenwasserstoff während mehrerer Tage mit einem Gemische von zweifach-chromsaurem Kali und sehr verdünnter Schwefelsäure, in einem Apparat, welcher das verflüchtigte Amylen stets condensirt zurückfliefsen läfst, so läfst sich die Bildung einer relativ beträchtlichen Menge Essigsäure und einer kleinen Menge Aceton constatiren. Es ist hierfür, um einem gänzlichen Verschwinden des Acetons vorzubeugen, zweckmäfsig, die Operation jeden Tag zu unterbrechen, eine kleine Menge der Flüssigkeit abzudestilliren und die ersten übergehenden Portionen, eben so wie das überschüssige Amylen, mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Salz zu behandeln. Ich habe dann von dem zweifach-schwefligsauren Salz eine sehr kleine Menge einer in Wasser nach allen Verhältnissen löslichen und genau den Siedepunkt, den Geruch und die Zusammensetzung des Acetons zeigenden Flüssigkeit abscheiden können; mit dem zweifach-schwefligsauren Salz brachte sie Temperaturerhöhung und Bildung einer krystallinischen Substanz hervor.

Ich füge noch hinzu, dafs der Versuch zweimal wiederholt wurde, und dafs das angewendete Amylen bei 35° siedete und zweimal über Natrium rectificirt worden war.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dafs das Amylen nahezu dieselben Oxydationsproducte wie das Amylenhydrat liefert.

Wanklyn und Erlenmeyer *) haben kürzlich constatirt, dafs das Hexylenhydrat bei der Oxydation durch Chromsäure einen den Acetonen ähnlichen Körper $C_6H_{12}O$ **) und Buttersäure liefert. Der letztere Körper bildet sich in Folge einer ähnlichen Spaltung, wie die ist, welche das Amylenhydrat und das Amylen unter denselben Umständen erleiden. Wanklyn und Erlenmeyer bezeichnen diese Spaltung als sonderbar und glauben schliefsen zu können, dafs die Isomerie zwischen den Alkoholen und den Pseudo-Alkoholen oder Hydraten von Kohlenwasserstoffen tiefer geht als ich diefs vermuthet habe. Ich kann diese Ansicht nicht theilen. Zunächst scheint es mir, dafs eine solche Spaltung eines complicirt zusammengesetzten Moleculs, unter Verlust von Kohlenstoff, bei der Einwirkung eines kräftigen Oxydationsmittels, in keiner Weise etwas Aufserordentliches ist. Zweitens glaube ich, dafs man daraus keine Schlufsfolgerung ziehen kann, welche gegen die von mir über die in Frage stehende Isomerie aufgestellte Hypothese spräche. Diese Hypothese scheint mir im Gegentheil durch die Thatsache bestätigt zu werden, dafs das Amylenhydrat sich wie das Amylen selbst spaltet.

Ich will zum Schlusse noch bemerken, dafs damit, dafs ich den von mir entdeckten Pseudo-Alkohol als *Amylenhydrat* benannte, ich ihn nicht als eine binäre Verbindung aus Wasser und Amylen, im Sinne der dualistischen Theorie, ansehen wollte. In folgender Weise fasse ich die Isomerie zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol auf. In dem letzteren stehen 5 Kohlenstoffatome in directer Beziehung zu 11 Wasserstoffatomen. Die zwölfte Verbindungs-

---

*) Journal of the Chemical Society [2] I, 307.

**) Bekanntlich hat auch Berthelot die Bildung von Aceton bei der Oxydation seines Propylalkohols constatirt.

einheit, welche zur Sättigung von C_5 nöthig ist, wird durch das zweiatomige Sauerstoffatom geliefert; dieses steht in Beziehung zu dem letzten Wasserstoffatom (dem typischen Wasserstoff), welches die Sättigung desselben vervollständigt. Die Formeln $\mathrm{C_5H_{11}.OH}$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_5H_{11}}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ drücken diese Beziehungen vollkommen aus. — Man kann annehmen, dafs in dem Amylenhydrat das elfte Atom Wasserstoff weniger stark festgehalten wird als das entsprechende Atom in dem Amyl $\mathrm{C_5H_{11}}$. Dieses elfte Wasserstoffatom ist dasjenige, welches die Jodwasserstoffsäure bei ihrer Verbindung mit dem Amylen an dieses treten liefs: $\mathrm{C_5H_{10}.HJ}$. In dem Hydrat $\mathrm{C_5H_{10}.H(OH)}$, wo die Gruppe OH das Jod in der Jodwasserstoffsäure-Verbindung ersetzt, macht dieses elfte Atom gleichsam einen Theil des Radicals aus; es trägt zur Sättigung der Affinitäten eines gewissen Kohlenstoffatoms bei, aber da es sich leicht davon abtrennt, viel leichter als das entsprechende Wasserstoffatom in dem Amyl, so gehen die Erscheinungen so vor sich, wie wenn dieses elfte Wasserstoffatom zu der ganzen Amylengruppe in Beziehung stünde, deren Atomigkeit sich auf diese Art um eine Einheit verringert. Diese Anschauungsweise ist ausgedrückt durch die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{[(C_5H_{10})''H]'}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$, welche begreifen läfst, dafs das Amylenhydrat nicht im eigentlichen Sinne des Wortes eine binäre Verbindung von Wasser und Amylen ist (das Wasser ist darin nicht fertig gebildet enthalten), sondern dafs sein Molecul sehr leicht in dem durch diese Bezeichnung angedeuteten Sinne aus einander gehen kann.

Ausgegeben am 21. October 1864.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe;

von *E. Reichenbach* und *F. Beilstein.*

Zweite Abhandlung.

Die nachstehende Arbeit bildet die Fortsetzung der im Bd. CXXVIII, S. 257 dieser Annalen mitgetheilten Beobachtungen. Aufser einigen neuen Thatsachen enthält sie namentlich die Lösung der an der angeführten Stelle offen gelassenen Fragen.

1. *Ueber die Oxydationsproducte des Toluols (Nitrotoluols) durch rauchende Salpetersäure.*

Beim Reinigen der rohen Nitrodracylsäure durch Lösen derselben in Ammoniak, starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser und Fällen mit Salpetersäure wurden grofse Quantitäten an Mutterlauge erhalten, welche beim Eindampfen eine nicht unbeträchtliche Menge krystallisirter Säure lieferten *). Diese Mutterlaugensäure wurde der fractionirten Krystallisation aus siedendem Wasser unterworfen. Die Ana-

*) Diese Annalen CXXVIII, 259.

lyse der in verschiedenen Krystallisationen erhaltenen Säure ergab folgende Werthe :

1. 0,3256 Grm. bei 100⁰ getrocknet lieferten 0,5990 CO^2 und 0,0962 HO.
2. 0,2280 Grm. bei 100⁰ getrocknet lieferten 0,4238 CO^2 und 0,0698 HO.
3. 0,3298 Grm. bei 100⁰ getrocknet lieferten 0,6080 CO^2 und 0,1000 HO.
4. 0,2832 Grm. bei 100⁰ getrocknet lieferten 0,5199 CO^2 und 0,0833 HO.
5. 0,3174 Grm. bei 100⁰ getrocknet lieferten 0,5854 CO^2 und 0,0992 HO.

	Berechnet		Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
$Ɵ^7$	84	50,3	50,1	50,6	50,2	50,1	50,3
H^5	5	3,0	3,2	2,9	3,3	3,3	3,5
N	14	8,4	—	—	—	—	—
$Θ^4$	64	38,3	—	—	—	—	—
	167	100,0.					

Der Analyse nach bestand also fast die ganze Menge der Mutterlaugensäure aus Säure von der Zusammensetzung der *Nitrobenzoësäure.* Das Verhalten derselben gegen siedendes Wasser indefs, wobei sich ein Theil leicht löste, der andere Theil aber nur durch eine grofse Menge siedenden Wassers in Lösung gebracht werden konnte, zeigte deutlich, dafs man es mit einem Gemenge zu thun hatte. Auf folgende Weise gelang es leicht, die beiden Theile von einander zu trennen. Die rohe Säure wurde in der erforderlichen Menge siedenden Wassers gelöst und heifs filtrirt. In der noch stark erwärmten Flüssigkeit bildete sich ein Niederschlag, der sofort abfiltrirt und wiederholt derselben Behandlung unterworfen wurde. Die sämmtlichen Mutterlaugen lieferten beim Abdampfen die löslichere Säure in einem reineren Zustande. Durch wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus heifsem Wasser und Abfiltriren des in der Hitze ausgeschiedenen

Niederschlages gelang es, sie von den letzten Spuren der schwerlöslichen Säure zu befreien. Letztere erwies sich als *Nitrodracylsäure*, während die leichter lösliche Säure durch ihre Krystallform, Löslichkeit und namentlich durch die Eigenschaft, schon beim Erhitzen mit Wasser zu schmelzen (ein Verhalten das die Nitrodracylsäure nicht zeigt), sich als *Nitrobenzoësäure* zu erkennen gab.

Demnach entstehen bei der Oxydation des Nitrotoluols durch rauchende Salpetersäure *beide Nitrosäuren* neben einander. Das Auftreten der *Nitrobenzoësäure* ist sehr natürlich, wenn man bedenkt, dafs Fittig*) bei der Oxydation des Toluols durch verdünnte Salpetersäure *Benzoësäure* erhalten hat.

2. *Amidobenzamid, Amidodracylamid.*

Durch Behandeln des *Nitrobenzamids* $N\begin{cases} C^7H^4(NO^2)O \\ H \\ H \end{cases}$ mit Schwefelwasserstoff hatte Chancel**) einen mit *Phenylharnstoff* isomeren Körper erhalten, den er *Carbanilamid* nannte, der offenbar aber als *Amidobenzamid* $N\begin{cases} C^7H^4(NH^2)O \\ H \\ H \end{cases}$ betrachtet werden mufs. Beim Kochen mit Kali spaltete sich dieser Körper in Ammoniak und eine von Chancel als *Carbanilsäure* bezeichnete Substanz ***) :

$$N\begin{cases} C^7H^4(NH^2)O \\ H^2 \end{cases} + H^2O = NH^3 + C^7H^5(NH^2)O^2.$$

Die Carbanilsäure sollte sich beim raschen Erhitzen mit Platinschwamm in Kohlensäure und Anilin spalten; ebenso sollten ihre Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden

*) Diese Annalen CXX, 222.

**) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1849, S. 357.

***) Ebendaselbst, S. 359.

durch Erhitzen mit Kali in kohlensaure Salze und Anilin zerfallen. Chancel hielt seine Säure für identisch mit Amidobenzoësäure und mit Anthranilsäure.

Gerland *) fand dagegen bei einer vergleichenden Untersuchung der drei genannten Säuren, dafs Carbanilsäure bestimmt von Anthranilsäure verschieden, aber identisch mit Amidobenzoësäure sei. Namentlich verhalte sich Carbanilsäure beim Erhitzen mit Kali genau wie Amidobenzoësäure. Der einzige Unterschied zwischen beiden Säuren sei nur, dafs sich Amidobenzoësäure direct nie in solchen grofsen Krystallen erhalten liefs, wie Carbanilsäure. Doch gelang es Gerland, auf Umwegen Carbanilsäure in der characteristischen Krystallform der Amidobenzoësäure und letztere in den grofsen Krystallen der Carbanilsäure zu erhalten. Er schlofs daraus auf einen Dimorphismus der Amidobenzoësäure und fand dieses Verhalten bei späteren Versuchen bestätigt **).

Nachdem die *Amidodracylsäure*, eine neue Isomerie der Amidobenzoësäure, entdeckt, und ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und das leichte Zerfallen in Kohlensäure und Anilin beim Erhitzen derselben mit Kali beobachtet war, lag Angesichts der obigen widersprechenden Angaben die Vermuthung nahe, Carbanilsäure möchte nicht mit Amidobenzoësäure, sondern vielmehr mit Amidodracylsäure identisch sein ***). Eine sorgfältige vergleichende Untersuchung der in Rede stehenden Körper zeigte uns aber, dafs diese Vermuthung ungegründet sei, dafs vielmehr, entsprechend den Angaben Gerland's, Carbanilsäure vollkommen identisch mit Amidobenzoësäure ist.

---

*) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1853, S. 456.

**) Ebendaselbst, für 1854, S. 415.

***) Diese Annalen CXXVIII, 268.

Nitrobenzamid. — Das zur Reduction bestimmte Nitrobenzamid haben wir nicht nach der Vorschrift Chancel's durch Behandeln des Nitrobenzoëäthers mit Ammoniak dargestellt. Wenn, wie in diesem Falle, der Aether krystallisirt ist, hält es sehr schwer, das Amid ganz rein und frei von Aether darzustellen und eine vollständige Zersetzung des letzteren erfordert immer eine längere Zeit. Viel leichter und rascher kommt man in solchen Fällen zum Ziele, wenn man das Säurechlorid durch Ammoniak zersetzt. Das Säurechlorid braucht nicht einmal ganz rein dargestellt zu werden.

Nitrobenzoësäure wurde mit dem $1^1/_4$ fachen ihres Gewichtes an PCl^5 vermengt, der Eintritt der Reaction durch gelindes Erhitzen unterstützt und das Phosphoroxychlorid hierauf abdestillist. Da das Nitrobenzoëchlorid nicht ohne einige Zersetzung destillirt werden kann, so wurde die Destillation bei etwa 130 bis 140° unterbrochen. Das rückständige rohe Säurechlorid wurde dann tropfenweise in gut abgekühlte und vorher mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gefüllte Kölbchen gegossen. Nach wenigen Minuten erstarrte der Inhalt der Kölbchen zu einer krystallinischen Masse, welche nach 24stündiger Ruhe, durch Waschen mit kaltem Wasser, von den beigemengten Ammoniaksalzen befreit wurde. Der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt lieferte dann das reine *Nitrobenzamid.*

1. 0,2662 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4952 CO^2 und 0,103 HO.

2. 0,2554 Grm. gaben 0,474 CO^2 und 0,084 HO.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
$Є^7$	84	50,6	50,7	50,6
H^6	6	3,6	4,2	3,6
N^2	28	16,9	—	—
$Θ^3$	48	28,9	—	—
	166	100,0.		

Das Nitrobenzamid schmilzt bei 140 bis 142°.

Amidobenzamid. — Nitrobenzamid wurde, nach Chancel's Vorschrift, in siedendem Wasser gelöst und mit Schwefelammonium versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde vom Schwefel abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Der flüssige Rückstand, in wenig kochendem Wasser aufgenommen und filtrirt, lieferte beim freiwilligen Verdunsten grofse gelbe Krystalle von *Amidobenzamid.* Letzteres schmilzt bei 75°, wobei es langsam sein Krystallwasser verliert.

0,4860 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0,058 HO.

	Berechnet		Gefunden
$C^7H^8N^2O$	136	88,3	—
$+ H^2O$	18	11,7	11,7
	154	100,0.	

„*Carbanilsäure.*“ — Amidobenzamid entwickelt mit Kalilauge gekocht Ammoniak. Nach Beendigung der Ammoniakentwickelung versetzte man die concentrirte alkalische Lösung mit überschüssiger concentrirter Salzsäure. Der erhaltene Niederschlag war *salzsaure Amidobenzoësäure.* Es wurde daraus die freie Amidobenzoësäure, die schwefelsaure und die Barytverbindung der letzteren dargestellt. Alle diese Körper zeigten die vollkommenste Identität mit den entsprechenden Verbindungen der Amidobenzoësäure. Die Carbanilsäure zeigte dieselbe Löslichkeit, Krystallform und denselben Schmelzpunkt wie Amidobenzoësäure. Sie verhielt sich auch beim Erhitzen für sich oder mit Kali genau wie letztere. Wir können demnach alle Angaben Gerland's bestätigen. Was speciell die Mannigfaltigkeit der Krystallformen der Amidobenzoësäure betrifft, so hat in neuerer Zeit auch Harbordt *) diesen Umstand hervorgehoben. Folgende

*) Diese Annalen CXXIII, 288.

Formeln lassen übrigens das ganze Verhältnifs als selbstverständlich erscheinen :

$$N\left\{\begin{matrix}C^7H^4(NO^2)O\\H\\H\end{matrix}\right. + 3\,SH^2 = N\left\{\begin{matrix}C^7H^4(NH^2)O\\H^2\end{matrix}\right. + 2\,H^2O + 3\,S.$$

Nitrobenzamid Amidobenzamid.

$$N\left\{\begin{matrix}C^7H^4(NO^2)O\\H^2\end{matrix}\right. + H^2O = NH^3 + \left.\begin{matrix}C^7H^4(NH^2)O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Amidobenzamid *) Amidobenzoësäure (Carbanilsäure).

Eine weitere Bestätigung der so eben dargelegten Beziehungen mufste sich ergeben, sobald es gelang, vom Amid der Nitrodracylsäure ausgehend, eine Reihe isomerer Verbindungen darzustellen, welche bei ihrer schliefslichen Zersetzung die isomere *Amidodracylsäure* lieferten. Der Versuch hat, wie vorauszusehen war, diese Vermuthung bestätigt.

Nitrodracylamid. — Es wurde wie das Nitrobenzamid dargestellt. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt bildete es schöne weifse Nadeln.

0,4026 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,7448 CO^2 und 0,1754 HO.

	Berechnet		Gefunden
C^7	84	50,6	50,5
H^6	6	3,6	4,0
N^2	28	16,9	—
O^3	48	28,9	—
	166	100,0.	

Von dem isomeren Nitrobenzamid unterscheidet sich das Nitrodracylamid durch seinen viel höheren Schmelzpunkt (197 bis 198°) und durch seine geringere Löslichkeit in Wasser.

---

*) In diesen Annalen CXVII, 36 (und daraus in allen anderen Zeitschriften) findet sich zwar die Angabe von Griefs, dafs Amidobenzamid mit Kali gekocht unter Wasseraufnahme in Ammoniak und *Salylsäure* zerfalle. Wie uns aber Herr Griefs mittheilt, beruht dieser Irrthum auf einer Auslassung im Text. Es soll nämlich heifsen : Wird eine alkoholische Lösung des Amidobenzamids, *nach dem Behandeln mit salpetriger Säure*, mit Kali gekocht, u. s. w.

Amidodracylamid. — Durch Reduction des Nitrodracylamids mit Schwefelammonium, ganz wie das Amidobenzamid, erhalten. Grofse hellgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 178 bis 179°. In Wasser viel weniger löslich als Amidobenzamid. Die Substanz enthält Krystallwasser, aber merkwürdigerweise nur $^1/_4 H^2Θ$, welches sie ohne Zersetzung bei 170° verliert.

1. 0,2398 Grm. gaben 0,5214 CO^2 und 0,1372 HO.
2. 0,5172 Grm. gaben 1,1282 CO^2 und 0,2858 HO.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
$Є^7$	84	59,8	59,3	59,3
$H^{8,5}$	8,5	6,0	6,4	6,1
N^2	28	20,0	—	—
$Θ^{1,25}$	20	14,2	—	—
	140,5	100,0.		

0,3714 Grm. verloren beim Erhitzen auf 170° 0,0124 HO.

	Berechnet	Gefunden
$H^2Θ$	3,2	3,3

Amidodracylamid zerfiel mit concentrirtem Kali gekocht in Ammoniak und Amidodracylsäure. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Amidodracylsäure zeigte sich in allen Punkten vollkommen identisch mit der durch Reduction der Nitrodracylsäure erhaltenen. Nach dem Vorhergegangenen verstand sich dieses ziemlich von selbst.

3. *Azodracylsäure, Hydrazodracylsäure.*

Läfst man auf eine wässerige Lösung von nitrodracylsaurem Natron*) Natriumamalgam einwirken, so treten genau

*) Die zu diesen und den nachfolgenden Versuchen dienende Nitrodracylsäure verdanken wir der grofsen Güte des Herrn L. Vogt in Duisburg. Sie war als Nebenproduct bei der Nitrobenzolbereitung gewonnen. Wie uns Herr Vogt mittheilt, entsteht sie jedoch nur in ansehnlicher Menge, wenn ein höher siedendes und also stark toluolhaltiges Benzol verarbeitet wird. Sie ist

dieselben Erscheinungen ein, wie sie Strecker bei der Nitrobenzoësäure beobachtete *). Nach Beendigung der Reaction wurde die filtrirte Flüssigkeit kochend mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand ein sehr voluminöser, rosenroth gefärbter Niederschlag, der mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurde. Beim Trocknen schrumpfte der Niederschlag bedeutend zusammen und bildete dann ein fleischfarbenes, amorphes Pulver. Die so dargestellte *Azodracylsäure* ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Die bei 100° getrocknete Säure verlor selbst bei 140° nichts an Gewicht; sie besitzt die gleiche Zusammensetzung wie Strecker's *Azobenzoësäure.*

1. 0,2252 Grm. bei 100° getrocknet gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5016 CO^2 und 0,079 HO.
2. 0,2214 Grm. bei 130° getrocknet gaben ebenso 0,488 CO^2 und 0,077 HO.
3. 0,225 Grm. gaben nach Dumas' Methode 20 CC. Stickstoff bei 14° und 731,2 MM.

---

dann in dem Nitrobenzol enthalten und kann daraus durch Schütteln mit Sodalösung und Fällen der Sodalösung mit Salpetersäure erhalten werden. Die uns übersandte Säure war durch Ausziehen von 3 Centnern Nitrobenzol gewonnen. Sie war stark gelb gefärbt und enthielt neben etwas Nitrobenzol noch *Benzoësäure* (und wahrscheinlich auch Nitrobenzoësäure). Die Entfernung des hartnäckig anhängenden Farbstoffes gelang nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle. — Aus der zur Nitrirung des höher siedenden Benzols dienenden Salpetersäure schlägt sich allmälig eine *weiſse* Säure nieder, welche Herr Vogt ebenfalls die Güte hatte uns zu übersenden. Nach 1- bis 2 maligem Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir prachtvolle, fast schneeweiſse, glänzende Krystalle. Eine Verbrennung derselben, sowie die Analyse des daraus dargestellten Kalksalzes zeigten uns aber, daſs wir doch nur Nitrodracylsäure unter Händen hatten, aber freilich in einem Zustande der Reinheit, wie wir früher noch nie so groſse Mengen erhalten hatten.

*) Diese Annalen CXXIX, 129.

4. 0,4154 Grm. bei 150° getrocknet lieferten 0,9150 CO^2 und 0,1474 HO.

5. 0,2758 Grm. bei 150° getrocknet gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6070 CO^2 und 0,0960 HO.

6. 0,2994 Grm. bei 170° getrocknet gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,6668 CO^2 und 0,1038 HO.

	Berechnet		Gefunden					
			1. Bei 100°	2. Bei 130°	3.	4. Bei 150°	5. Bei 150°	6. Bei 170°
C^{14}	168	60,22	60,7	60,0	—	60,0	60,0	60,7
H^{11}	11	3,94	3,8	3,8	—	3,9	3,9	3,8
N^2	28	10,04	—	—	9,7	—	—	—
$O^{4,5}$	72	25,80	—	—	—	—	—	—
	279	100,00.						

Nach Bilfinger bei 100°		
C^{14}	168	62,2
H^{10}	10	3,7
N^2	28	10,4
O^4	64	23,7
	270	100,0.

Demnach besitzt Azodracylsäure auch denselben Wassergehalt wie Azobenzoësäure. Nachdem unsere Untersuchung über die hier zu betrachtenden Körper bereits abgeschlossen war, erhielten wir durch die Güte des Herrn Prof. Strecker eine Inaugural-Dissertation von Herrn Bilfinger (Tübingen, 1864), in welcher Azodracylsäure und Hydrazodracylsäure beschrieben werden. Nach Bilfinger soll die bei 100° getrocknete Azodracylsäure wasserfrei sein und sich schon dadurch von der isomeren Azobenzoësäure unterscheiden, während unsere Analysen darin, wie in der Azobenzoësäure, zur Annahme eines halben Moleculs Wasser führen. Diese Abweichung war für uns ein Grund, Azodracylsäure wiederholt darzustellen und sie theils mit Kupferoxyd, theils mit chromsaurem Blei, wie es Bilfinger gethan, zu verbrennen.

Die Analysen (5 und 6) dienten aber nur zur Bestätigung der früher von uns erhaltenen Resultate.

Azodracylsaures Ammoniak $\text{Є}^{14}\text{H}^{8}(\text{NH}^{4})^{2}\text{N}^{2}\Theta^{4} + {}^{1}/_{2}\,\text{H}^{2}\Theta$. Aus der heifs gesättigten Lösung der Azodracylsäure in concentrirtem Ammoniak scheiden sich beim Erkalten glänzende orangegelbe Krystalle ab.

0,2210 Grm. gaben 0,4348 CO^{2} und 0,1088 HO.

	Berechnet		Gefunden
Є^{14}	168	53,7	53,6
H^{17}	17	5,4	5,4
N^{4}	56	17,9	—
$\Theta^{4,5}$	72	23,0	—
	313	100,0.	

Nach Bilfinger enthält das Salz *ein* Molecul Krystallwasser. Unser Salz war durch mehrtägiges Liegen an der Luft getrocknet; vielleicht war es zum Theil verwittert. Die leichte Bildung des Ammoniaksalzes ist übrigens schon ein scharfer Unterschied der Azodracylsäure von der isomeren Azobenzoësäure. Es ist Strecker nicht gelungen, das Ammoniaksalz der letzteren darzustellen *).

Azodracylsaurer Baryt $\text{Є}^{14}\text{H}^{8}\text{Ba}^{2}\text{N}^{2}\Theta^{4}$ fällt als unlöslicher Niederschlag beim Zusammengiefsen einer Lösung von azodracylsaurem Ammoniak mit Chlorbaryum nieder. Nach dem Trocknen bildet er ein fleischrothes, der freien Säure sehr ähnliches Pulver. Azodracylsaurer Baryt ist wasserfrei und dadurch vom azobenzoësauren Baryt verschieden, welcher nach Strecker 5 Molecule Krystallwasser enthält.

0,3735 Grm. bei 150° getrocknet, wobei sie nichts an Gewicht verloren, gaben 0,219 BaOSO^{3}.

	Berechnet	Gefunden
Ba	33,9	34,3.

*) Diese Annalen CXXIX, 136.

Azodracylsaurer Kalk $C^{14}H^{8}Ca^{2}N^{2}O^{4} + 3H^{2}O$, durch Fällen von azodracylsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium erhalten. Nach dem Trocknen amorphes, dem Barytsalz sehr ähnliches Pulver.

1. 0,3276 Grm. verloren bei 200° 0,0478 HO.
2. 0,1882 Grm. verloren bei 200° 0,027 HO.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
$H^{2}O$	14,9	14,5	14,3.

3. 0,2798 Grm. des bei 200° getrockneten Salzes gaben 0,052 Kalk.
4. 0,3684 Grm. gaben ebenso 0,0686 CaO.

	Berechnet	Gefunden 3.	Gefunden 4.
Ca	13,0	13,2	13,4.

Azodracylsaures Silber $C^{14}H^{8}Ag^{2}N^{2}O^{4}$, durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber. Nach dem Trocknen amorph. Unlöslich in Wasser.

0,3518 Grm. gaben 0,1578 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44,6	44,8.

Azodracylsäure-Aether konnte nicht aus der freien Säure durch Alkohol und Salzsäure dargestellt werden. Es wurde deshalb Nitrodracylsäure-Aether in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam zersetzt, unter Befolgung der von Strecker gegebenen Vorschrift, die Reaction der Flüssigkeit durch tropfenweises Zusetzen von Essigsäure schwach sauer zu erhalten. Nach Beendigung der Reduction wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und der erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten glänzende, braunrothe Krystallnadeln, welche offenbar aus Azodracylsäure-Aether bestanden.

Hydrazodracylsäure.

Durch Versetzen einer kochenden Lösung ven azodracylsaurem Natron in überschüssiger Natronlauge mit Eisenvitriol-

lösung gelang es, die Azodracylsäure in gleicher Weise zu Hydrazodracylsäure zu reduciren, wie Strecker auf demselben Wege die Hydrazobenzoësäure aus der Azobenzoësäure erhalten hatte. Sobald sich beim Zusatz der Eisenvitriollösung nicht mehr Eisenoxyd, sondern schwarzes Eisenoxyduloxyd abzusetzen begann, wurde die nur schwach gefärbte Lösung unter möglichstem Luftabschlufs in verdünnte Schwefelsäure filtrirt. Es entstand ein voluminöser, flockiger, weifser Niederschlag, der mit siedendem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt glänzende kleine Krystallnadeln lieferte.

0,1836 Grm. bei 140° getrocknet gaben 0,4078 CO^2 und 0,0746 HO.

	Berechnet		Gefunden
Θ^{14}	168	61,7	60,7
H^{12}	12	4,4	4,5
N^2	28	10,3	—
Θ^4	64	23,6	—
	272	100,0.	

Die Hydrazodracylsäure zeigt in ihren Eigenschaften eine grofse Uebereinstimmung mit der Hydrazobenzoësäure. Wie letztere zeigte sie namentlich in alkalischer Lösung ein grofses Bestreben, durch Sauerstoffabsorption wieder in Azodracylsäure überzugehen. Die characteristische Reaction der Hydrazobenzoësäure kann auch bei der Hydrazodracylsäure angewendet werden, um letztere von der Azodracylsäure zu unterscheiden. Versetzt man nämlich eine erwärmte ammoniakalische Lösung der Hydrazodracylsäure mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich augenblicklich schwarzes metallisches Silber aus. Die Hydrazodracylsäure hat sich dabei zu Azodracylsäure oxydirt.

Die Bildung der Azo- und Hydrazodracylsäure aus der Nitrodracylsäure beruht auf einer partiellen Reduction der letzteren. Man kann demnach die ersteren Säuren als intermediäre Glieder bezeichnen zwischen der Nitro- und Amido-

dracylsäure, und es liefs sich a priori annehmen, dafs dieselben durch eine weitergehende Reduction sich schliefslich in Amidodracylsäure müfsten umwandeln lassen. Die nachfolgenden Versuche zeigen aber, dafs diese Reactionen nicht so einfach verlaufen, wie es anfangs scheinen mochte.

Versetzt man eine ammoniakalische Lösung der Azodracylsäure mit granulirtem Zink und erhitzt das Gemenge nach 24stündigem Stehen während längerer Zeit zum Kochen, so entfärbt sich die Lösung unter Bildung von *Hydrazodracylsäure*. Amidodracylsäure konnte jedoch nicht unter den Reductionsproducten nachgewiesen werden. — Eine Lösung der Azodracylsäure in überschüssiger Natronlauge verhält sich gegen Zink wie die ammoniakalische Lösung derselben.

Wird in die ammoniakalische Lösung der Azodracylsäure *Schwefelwasserstoff* geleitet, so entfärbt sich die Lösung in kurzer Zeit. Versetzt man nach beendeter Reduction die Flüssigkeit mit Salzsäure, so entsteht ein farbloser Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol vom Schwefel befreit reine Hydrazodracylsäure lieferte.

Das Gemenge von Zinn und Salzsäure ist ohne Wirkung auf Azodracylsäure.

Wie man sieht bleibt bei allen weiteren Reductionsversuchen mit Azodracylsäure die Reaction bei der Hydrazodracylsäure stehen. Einmal gebildet, zeichnet sich also die Azodracylsäure durch eine grofse Beständigkeit aus. Am Auffallendsten leuchtet diese Beständigkeit aus dem Verhalten der Azodracylsäure gegen das sonst so heftig wirkende Gemisch von Zinn und Salzsäure hervor. Aber auch von rauchender Salpetersäure wird Azodracylsäure nur schwer angegriffen. Salpetrige Säure ist auf die in Alkohol vertheilte Azodracylsäure ohne Wirkung.

Hydrazodracylsäure wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Abscheidung von Azodracylsäure zersetzt,

offenbar also in ähnlicher Weise, wie die Hydrazobenzoësäure bei gleicher Behandlung.

4. *Dracylsäure identisch mit Benzoësäure.*

Behandelt man Amidodracylsäure in kochender alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure, so bildet sich, ganz wie aus Amidobenzoësäure unter diesen Umständen, eine Säure von der Zusammensetzung der Benzoësäure. Schon im Band CXXVIII, S. 272 dieser Annalen wurde die Bildung dieser Säure mitgetheilt und die Vermuthung ausgesprochen, dieselbe möchte nichts anderes als Benzoësäure sein. Die nachfolgenden Versuche werden zeigen, dafs diese Vermuthung sich bestätigt hat.

Ueber die *Darstellung* der Dracylsäure haben wir dem an der angeführten Stelle Mitgetheilten nichts hinzuzufügen. Nur die Reinigung der rohen Dracylsäure haben wir zweckmäfsig dahin abgeändert, dafs wir die Säure nicht wiederholt umsublimirten, sondern sie mit einer grofsen Menge Wasser der Destillation unterwarfen, das wässerige Destillat, nach dem Versetzen mit Sodalösung, stark concentrirten und dann mit Salzsäure fällten. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurde dann die Säure zur Darstellung einiger Salze verwendet.

Dracylsaurer Kalk $\mathrm{C^7H^5CaO^2 + 1^1/_2 H^2O}$. — Durch Kochen der Säure mit Marmor dargestellt. Die nicht zu concentrirte Lösung des Salzes scheidet meist anfangs undeutlich krystallisirte Warzen aus. Filtrirt man davon ab und dampft weiter ein, so erhält man glänzende Krystallbüschel des Kalksalzes, welches denselben Krystallwassergehalt zeigt, wie der benzoësaure Kalk.

0,3135 Grm. verloren bei 110° 0,0488 HO.

	Berechnet	Gefunden
$1^1/_2 \mathrm{H^2O}$	16,1	15,6.

Benzoësaurer Kalk soll zwar nach Plantamour *) nur 1 $H^2\Theta$ enthalten, indessen fanden wir in auf die gleiche Weise dargestelltem benzoësaurem Kalk denselben Krystallwassergehalt wie oben beim dracylsauren.

0,4891 Grm. benzoësaurer Kalk verloren bei 150° 0,0781 HO.

	Berechnet	Gefunden
$1^1/_2 H^2\Theta$	16,1	16,0.

Denselben Wassergehalt fanden auch Kolbe und Lautemann **).

Der Umstand, dafs bei der Krystallisation des dracylsauren Kalkes nicht unmittelbar ein reines Salz erhalten wird, zeigt deutlich, dafs der Dracylsäure eine geringe Menge einer Verunreinigung hartnäckig anhängt. Diese Beimengung ist so gering, dafs sie auf das Resultat der Analyse selbst der freien Säure keinen Einflufs ausübt. Sie genügt aber, um der Dracylsäure das so sehr characteristische Krystallisationsvermögen der Benzoësäure zu rauben. Fittig hat bereits nachgewiesen ***), wie sehr kleine Beimengungen die Krystallisation der Benzoësäure zu verhindern im Stande sind.

Dracylsaurer Baryt, wie das Kalksalz dargestellt, hält wie der benzoësaure Baryt ein Molecul Krystallwasser; $\mathrm{C}^7H^5Ba\Theta^2 + H^2\Theta$.

0,9774 Grm. verloren bei 110° 0,0834 HO.

	Berechnet	Gefunden
$H^2\Theta$	8,7	8,5.

Denselben Wassergehalt fanden im benzoësauren Baryt Limpricht †), und Kolbe und Lautemann ††).

*) Fortsetzung von Gmelin's Handbuch VI, 30 oder diese Annalen XXX, 347.

**) Diese Annalen CXV, 191.

***) Diese Annalen CXX, 223.

†) Fortsetzung von Gmelin's Handbuch VI, 29.

††) Diese Annalen CXV, 190.

Wie man sieht konnten auch in dem Verhalten der dracylsauren Salze keine Unterschiede von den entsprechenden Salzen der Benzoësäure wahrgenommen werden. Es blieb uns als letzter entscheidender Versuch nur noch übrig, die Dracylsäure zu nitriren und das entstandene Product mit Nitrobenzoësäure zu vergleichen. Wir überzeugten uns hierbei, dafs die erhaltene Säure in jeder Hinsicht vollkommen identisch mit Nitrobenzoësäure war.

Zur Nitrirung kleiner Mengen Benzoësäure eignet sich ganz vortrefflich das von Voit angegebene Verfahren *). — 1 Theil Benzoësäure wird allmälig in ein Gemisch von 1 Theil rauchender Salpetersäure und 2 Theilen englischer Schwefelsäure eingetragen. Man erwärmt die Lösung eine halbe Stunde lang auf etwa 60° und giefst dann das Product in Wasser. Die nach dem Erkalten sich ausscheidende Nitrobenzoësäure wird mit kaltem Wasser abgewaschen und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Statt die bei der Untersuchung der nitrirten Dracylsäure beobachteten Eigenschaften mit den Angaben der Lehrbücher zu vergleichen, haben wir es vorgezogen, eine Portion Benzoësäure ganz auf die gleiche Weise in Nitrobenzoësäure zu verwandeln, und beide Nitrosäuren stets unmittelbar nebeneinander zu vergleichen. Es ist klar, dafs, sobald es sich um die Erkennung so feiner Unterschiede wie im vorliegenden Falle handelt, nur auf diesem Wege ein entscheidendes Resultat erlangt werden kann. Wir überzeugten uns selbstverständlich zuerst durch die Analyse, dafs wir auch reine Präparate unter Händen hatten.

Die nitrirte Dracylsäure zeigte sich bei sämmtlichen vergleichenden Versuchen als durchaus identisch mit Nitrobenzoësäure. Sie zeigte dieselbe Krystallform, dieselbe Löslich-

*) Diese Annalen XCIX, 101.

keit in Wasser und genau denselben Schmelzpunkt wie Nitrobenzoësäure. Wie letztere schmolz sie schon beim Erhitzen unter Wasser, ein Verhalten, wodurch sich die Nitrobenzoësäure in auffallender Weise von der isomeren Nitrodracylsäure unterscheidet. Ebenso zeigten sich die Salze der nitrirten Dracylsäure in allen Stücken vollkommen identisch mit denen der Nitrobenzoësäure.

Das *Barytsalz* der nitrirten Dracylsäure krystallisirte in glänzenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Krystallen.

1. 0,2641 Grm. verloren bei 140° 0,0337 HO und lieferten dann 0,1120 $BaOSO^3$.
2. 0,5462 Grm. von auf die gleiche Weise dargestelltem benzoësaurem Baryt verloren bei 140° 0,0701 HO und lieferten 0,2346 $BaOSO^3$.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
$C^7H^4(NO^2)O^2$	166	61,4	—	—
Ba	68,6	25,3	24,9	25,2
$2H^2O$	36	13,3	12,8	12,8
	270,6	100,0.		

Denselben Wassergehalt fanden im nitrobenzoësauren Kalk Mulder *) und Voit **).

Auch das *Kalksalz* der nitrirten Dracylsäure konnte in nichts vom nitrobenzoësauren Kalk unterschieden werden.

Nach diesen Versuchen halten wir uns für vollkommen berechtigt, *Dracylsäure* als in jeder Hinsicht identisch mit Benzoësäure zu betrachten. Nachdem durch eine Reihe von Umwandlungen Nitrodracylsäure schliefslich in eine Säure von der Zusammensetzung der Benzoësäure übergeführt worden ist, hört also aller Unterschied in den Eigenschaften der erhaltenen Producte auf. Versucht man, das Endproduct wie-

*) Diese Annalen XXXIV, 303.

**) Ebendaselbst XCIX, 101.

der in andere Verbindungen überzuführen, so stöfst man nur auf bekannte Körper. Die Isomerie, welche bei der Nitrodracylsäure in so auffallender Weise zu Tage tritt, hört mit der Bildung der Dracylsäure auf. Denkbar ist es, dafs diese Isomerie aber nicht so sprungweise erlischt, dafs sie vielmehr nur allmälig abnimmt, in immer feineren Unterschieden auftritt, bis endlich, wie Kolbe vermuthet *), die Unterschiede so gering sind, „dafs dem Mikroscop und Spectroscop an Empfindlichkeit vergleichbare neue chemische Hülfsmittel erst noch entdeckt werden müssen, um diese Verschiedenheiten deutlich wahrzunehmen". — Ueber so empfindliche Erkennungsmittel verfügen wir jedoch derzeit noch nicht und deshalb müssen wir uns, nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Chemie, für die vollkommene Identität der Dracylsäure mit Benzoësäure entscheiden.

Es wurde schon früher die Vermuthung ausgesprochen **), Nitrodracylsäure möchte nichts anderes als Nitrosalylsäure sein. Wir haben zu dem Zweck Salylsäure (nach dem Verfahren von Griefs dargestellt) nitrirt, aber die entstandene Nitrosäure war total verschieden von Nitrodracylsäure. Doch scheinen schon jetzt unsere vorläufigen Versuche mit dieser Säure ein helles Licht auf die interessante Isomerie der beiden Benzoësäuren zu werfen. Die ausführliche Untersuchung der Nitrosalylsäure und ihrer Derivate wird den Gegenstand unserer nächsten Abhandlung bilden.

Laboratorium in Göttingen, Mai 1864.

---

*) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1864, S. 38.

**) Diese Annalen CXXVI, 256.

Ueber die Hoffmann'sche Reaction auf Tyrosin;

von *Lothar Meyer* in Breslau.

Nach einer Angabe von Reinhold Hoffmann*), welche Staedeler bestätigt**), giebt Tyrosin, mit einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gekocht, einen rothen flockigen Niederschlag, nach dessen Absetzen die Lösung farblos wird. Ich finde dagegen, dafs Tyrosin, mit einer nach Staedeler's Vorschrift aus reiner Salpetersäure und überschüssigem Quecksilberoxyd bereiteten Lösung jenes Salzes einen gelblich-weifsen, voluminösen Niederschlag giebt, der auch durch andauerndes Kochen seine Farbe nicht ändert. Dieser Niederschlag wird aber sofort dunkel-kirschroth auf Zusatz einer ganz aufserordentlich geringen Menge rother rauchender Salpetersäure, oder einer verdünnten, mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung von salpetrigsaurem Kali. Es scheint mir danach nicht zweifelhaft, dafs die Gegenwart einer kleinen Quantität salpetriger Säure eine nothwendige Bedingung ist für das Entstehen des Niederschlags, und dafs die von den genannten Autoren angewandten Reagentien eine solche enthalten haben.

Die Reaction ist, wie schon Hoffmann angiebt, aufserordentlich empfindlich. Zur Hervorrufung derselben genügen unwägbare Spuren von Tyrosin. Nach meinen Versuchen verfährt man zweckmäfsig in folgender Weise. Man löst die für Tyrosin gehaltene Substanz in nicht zu viel Wasser unter Erwärmen, und versetzt so lange mit der wie angegeben

---

*) Diese Annalen LXXXVII, 123.

**) Daselbst CVI, 65.

bereiteten Quecksilberlösung, als beim Kochen noch der gelblich-weifse Niederschlag entsteht. Ein Ueberschufs des Quecksilbersalzes wirkt nicht störend. Alsdann vermischt man wenige Tropfen rauchender Salpetersäure mit viel Wasser (etwa ein Reagensgläschen voll) und fügt von dieser Mischung tropfenweise zu der zu untersuchenden Flüssigkeit, die man nach Zusatz jedes Tropfens von neuem aufkochen läfst. Sind einigermafsen erhebliche Quantitäten Tyrosin zugegen, so verwandelt sich der weifsliche Niederschlag sofort in einen dunkelrothen, weniger voluminösen. Ist dagegen die Lösung sehr verdünnt, so färbt sich die vorher nur milchig getrübte Flüssigkeit blafsroth, etwa wie verdünnter Himbeersaft, und erst nach einiger Zeit setzen sich dunkelrothe Flocken ab, während die Lösung farblos wird.

Hat man die Gegenwart störender Substanzen zu befürchten, so kann man, vor Zusatz der salpetrigen Säure, den weifslichen, durch Kochen erhaltenen Niederschlag mit Wasser auskochen, da er sich sehr gut absetzt, durch Decantiren auswaschen und noch feucht mit der verdünnten Lösung der salpetrigen Säure versetzen. Die einzig wesentliche Vorsichtsmafsregel ist das Vermeiden jeglichen Ueberschusses der Säure. Der rothe Niederschlag ist in sehr geringen Mengen rauchender Salpetersäure aufserordentlich leicht löslich mit der Farbe des sauren chromsauren Kali's, die durch einen gröfseren Ueberschufs der Säure zerstört wird. Der Niederschlag enthält, auch nach dem Auswaschen, nicht unerhebliche Mengen von Quecksilber.

Notiz über die basischen Verbindungen aus Aldehyden und Ammoniak;

von *T. Petersen.*

Angeregt durch die neuerliche Mittheilung von Erdmann über eine aus Valeraldehyd und Ammoniak erhaltene sauerstoffhaltige Base von der Formel $(C^5H^{11}O)^3N$, d. i. Trioxamylamin, habe ich einige auf ähnliche Weise dargestellte Basen einer kurzen kritischen Betrachtung unterzogen, welche ich hier folgen lasse.

Aus Bittermandelöl und Ammoniak stellte zuerst Laurent das Hydrobenzamid, welches später auch aus Chlorbenzol und Essigsäure-Benzoläther gewonnen wurde, dar; sodann lernte man die ähnlich entstehenden Körper: Hydrosalicylamid, Anishydramid, Hydrocinnamid kennen. Weiter wurden noch beschrieben: Aethylamin oder Dimethylamin aus schwefligsaurem Aldehydammoniak, Triphenylamin aus schwefligsaurem Zimmtaldehydammoniak, Amarin (auch aus Bittermandelöl und Ammoniak dargestellt) und Lophin aus schwefligsaurem Benzaldehydammoniak und Tricapronylamin aus schwefligsaurem Oenantholammoniak, jedesmal durch Erhitzen mit Kalk. Auch beim Erhitzen der schwefligsauren Verbindungen für sich entstehen Basen, wie aus Aldehyden und Ammoniak direct; untersucht wurden indessen vorzugsweise die mit Kalk erhaltenen Körper. Die Ausbeute an Base ist bei Verarbeitung von Aldehydammoniak sehr gering, und wenn auch meine frühere Analyse mit wenig Material Dimethylamin vermuthen liefs, so bin ich doch jetzt mehr geneigt, Aethylamin in diesem Falle anzunehmen. Auch Hofmann konnte kein Dimethylamin finden. Die von Göfsmann als Triphenylamin beschriebene Verbindung ist wahr-

scheinlicher das damit isomere Dicinnamylamin, wie auch Limpricht (Lehrb. S. 966) dafürhält; die von Göfsmann und mir als Tricapronylamin beschriebene Base endlich halte ich gegenwärtig für Triönanthylamin. Durchgängig zeigen nämlich meine Analysen *) einen höheren Kohlenstoffgehalt als der Capronylbase entspricht. Der Körper selbst ist nur schwierig in gröfserer Menge und gehörig rein darzustellen, die Verbindungen verhältnifsmäfsig noch schwieriger, daher mir die vorliegenden Bestimmungen der gereinigten Base bis jetzt vorzugsweise mafsgebend erscheinen.

Dem entsprechend läfst sich nun folgende interessante Zusammenstellung machen :

Benzaldehyd — Hydrobenzamid

$$3\left(\begin{matrix}\Theta^7H^5\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\right) + 2\,NH^3 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta^7H^6}\\\overset{''}{\Theta^7H^6}\\\overset{''}{\Theta^7H^6}\end{matrix}\right\}N^2 + 3\,H^2\Theta$$

Zimmtaldehyd — Hydrocinnamid

$$3\left(\begin{matrix}\Theta^9H^7\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\right) + 2\,NH^3 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta^9H^8}\\\overset{''}{\Theta^9H^8}\\\overset{''}{\Theta^9H^8}\end{matrix}\right\}N^2 + 3\,H^2\Theta \qquad \text{und}$$

Dicinnamylamin

$$2\left(\begin{matrix}\Theta^9H^7\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\right) + NH^3 = \left.\begin{matrix}\Theta^9H^7\\\Theta^9H^7\\H\end{matrix}\right\}N + 2\,H^2\Theta$$

Anisaldehyd — Anishydramid

$$3\left(\begin{matrix}\Theta^8H^7\Theta^2\\H\end{matrix}\Big\}\right) + 2\,NH^3 = \left.\begin{matrix}\Theta^8\overset{''}{H^8}\Theta\\\Theta^8\overset{''}{H^8}\Theta\\\Theta^8\overset{''}{H^8}\Theta\end{matrix}\right\}N^2 + 3\,H^2\Theta$$

---

*) Diese Annalen CII, 312.

Tricapronylamin		Gefunden im Mittel	Triönanthylamin	
Θ^{18}	80,30	81,2	Θ^{21}	81,03
H^{39}	14,49	13,8	H^{45}	14,47
N	5,21	5,0	N	4,50
	100,00	100,0		100,00.

Valeraldehyd — Trioxamylamin

$$3\left(\begin{matrix}C^5H^9O \\ H\end{matrix}\right\}\Big) + NH^3 = \left.\begin{matrix}C^5H^{11}O \\ C^5H^{11}O \\ C^5H^{11}O\end{matrix}\right\}N$$

Schwefligs. Aldehydammoniak — Aethylamin

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ NH^4\end{matrix}\right\}SO^2 + CaO = \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N + CaSO^4$$

Schwefligs. Oenantholammoniak — Triönanthylamin

$$3\Big(\left.\begin{matrix}C^7H^{13}O \\ NH^4\end{matrix}\right\}SO^2\Big) + 3\,CaO = \left.\begin{matrix}C^7H^{15} \\ C^7H^{15} \\ C^7H^{15}\end{matrix}\right\}N + 2\,NH^3 + 3\,CaSO^4.$$

Offenbach, im Juni 1864.

Beiträge zur Kenntnifs der Kohlentheerfarbstoffe : I) Diphenylamin;

von *A. W. Hofmann* *).

Im Laufe des verflossenen Jahres habe ich **) einige Versuche über die Zusammensetzung des schönen blauen Farbstoffes veröffentlicht, welcher nach einem von den Hrn. Girard und De Laire aufgefundenen Verfahren durch die Einwirkung des Anilins auf Rosanilin und seine Salze erhalten wird.

Aus diesen Versuchen war eine sehr einfache Beziehung zwischen dem rothen Farbstoffe und dem daraus abgeleiteten Blau hervorgetreten, insofern sich letzteres als triphenylirtes Rosanilin zu erkennen gegeben hatte :

$$C_{20}H_{19}N_3,\ H_2O + 3\left[\left.\begin{matrix}C_6H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\}N\right] = 3\,H_3N + C_{20}\begin{matrix}H_{16} \\ (C_6H_5)_3\end{matrix}N_3,\ H_2O.$$

*) Aus den Monatsberichten der Königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin mitgetheilt.

**) Compt. rend. LVI, 945; LVII, 25.

Derselbe Gegenstand ist seitdem von Schiff*) bearbeitet worden. In einer kurz nach meiner ersten Mittheilung veröffentlichten Note theilt Derselbe das Ergebnifs seiner Versuche über die Zusammensetzung des Anilinblau's mit, welches von dem meinigen wesentlich abweicht. Nach Schiff ist das Anilinblau, nicht, wie ich angegeben, ein Triamin von derselben Constitution wie das Rosanilin selbst, sondern ein Tetramin, welches sich als eine Verbindung von Rosanilin mit Triphenylamin betrachten läfst :

$$C_{38}H_{34}N_4, H_2O = C_{20}H_{19}N_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N, H_2O.$$

Diese Formel ist minder einfach, als die von mir aufgestellte; sie ertheilt dem Blau eine Constitution, welche kaum von einer Analogie getragen wird; endlich bedingt sie eine verwickeltere Bildungsgleichung.

Obwohl nun Schiff die von ihm aufgestellte Formel als das Resultat einer unvollendeten Untersuchung bietet, so legten mir seine Angaben nichts destoweniger die Pflicht auf, die aus meiner Arbeit hervorgegangene Ansicht über das Anilinblau durch weitere Versuche zu bethätigen.

Im Folgenden sind die Analysen, aus welchen die Formel des Anilinblau's abgeleitet wurde, mit *a* bezeichnet; die mit *b* bezeichneten sind neue Analysen, welche mit Producten einer späteren Fabrication ausgeführt wurden. Die Versuchszahlen sind jedesmal mit den theoretischen Werthen der Formel von Schiff und der meinigen zusammengestellt.

Freie Base.

$C_{38}H_{36}N_4O$ (Schiff)			$C_{38}H_{33}N_3O$ (A. W. H.)			Versuch (A. W. H.)			
						a.		*b.*	
C_{38}	456	80,85	C_{38}	456	83,36	83,81	83,89	83,13	—
H_{36}	36	6,38	H_{33}	33	6,03	6,20	6,18	6,04	—
N_4	56	9,93	N_3	42	7,69	—	—	—	8,16
O	16	2,84	O	16	2,92	—	—	—	—
	564	100,00		547	100,00.				

*) Compt. rend. LVI, 1234 (diese Annalen CXXVII, 342).

Chlorid.

$C_{38}H_{35}N_4Cl$ (Schiff)			$C_{38}H_{32}N_3Cl$ (A. W. H.)			Versuch (A. W. H.) a.				b.		
C_{38}	456	78,28	C_{38}	456	80,64	80,58	80,57	—	—	80,67	—	—
H_{35}	35	6,01	H_{32}	32	5,66	5,70	5,71	—	—	5,67	—	—
N_4	56	9,61	N_3	42	7,43	—	—	—	—	—	7,76	—
Cl	35,5	6,10	Cl	35,5	6,27	—	—	6,10	6,73	—	—	6,12
	582,5	100,00		565,5	100,00.							

Bromid.

$C_{38}H_{35}N_4Br$			$C_{38}H_{32}N_3Br$			a.		
C_{38}	456	72,73	C_{38}	456	74,75	74,60	—	—
H_{35}	35	5,58	H_{32}	32	5,25	5,37	—	—
N_4	56	8,93	N_3	42	6,88	—	7,59	—
Br	80	12,76	Br	80	13,12	—	—	12,59
	627	100,00		610	100,00.			

Nitrat.

$C_{38}H_{35}N_5O_3$			$C_{38}H_{32}N_4O_3$			a.	
C_{38}	456	74,88	C_{38}	456	77,03	77,55	77,17
H_{35}	35	5,75	H_{32}	32	5,40	5,36	5,41
N_5	70	11,49	N_4	56	9,46	—	—
O_3	48	7,88	O_3	48	8,11	—	—
	609	100,00		592	100,00.		

Triphenyl-Leucanilin.

$C_{38}H_{33}N_3$			a.
C_{38}	456	85,88	85,75
H_{33}	33	6,21	6,15
N_3	42	7,91	—
	531	100,00.	

Die vorstehenden Analysen scheinen mir die Zusammensetzung des Anilinblau's in hinreichender Weise zu begründen und ich nehme keinen Anstand, die von mir für diesen Körper aufgestellte Formel aufrecht zu erhalten.

Die Wiederaufnahme des Studiums des Anilinblau's hat mich zu einigen Beobachtungen geführt, in denen eine weitere Bestätigung meiner Ansicht gegeben ist.

Unterwirft man Rosanilin der trockenen Destillation, so erfolgt eine unregelmäfsige Zersetzung; unter reichlicher Ammoniakentwickelung geht eine beträchtliche Menge flüssiger Base über (zwischen 40 und 50 pC.), während eine aufgeblasene Kohle in der Retorte zurückbleibt. Der Hauptbestandtheil des flüssigen Destillats ist *Anilin.*

Aethylrosanilin, das käufliche Anilinviolet, wie es von den Hrn. Simpson, Maule und Nicholson bereits im Grofsen fabricirt wird, zeigt bei der Destillation ganz ähnliche Erscheinungen. Aus dem flüssigen Destillat läfst sich durch fractionirte Destillation eine erhebliche Menge *Aethylanilin* abscheiden, dessen Gegenwart durch die Untersuchung des Platinsalzes festgestellt wurde.

Ueber die Beziehung des mittelst Jodäthyls dargestellten Anilinviolets zu dem Anilinroth konnte kein Zweifel obwalten. Wenn nun, wie die Analyse andeutet, das Anilinblau zu dem Anilinroth in einem ähnlichen Verhältnifs steht, so durfte man erwarten, dafs sich unter den Destillationsproducten des Anilinblau's, d. h. des phenylirten Rosanilins, das *phenylirte Anilin*, das *Diphenylamin*, würde auffinden lassen. Der Versuch hat diese Voraussetzung auf das Unzweideutigste bestätigt.

Mein Freund, Hr. Charles Girard zu Lyon, hat die grofse Gefälligkeit gehabt, eine beträchtliche Menge Anilinblau's für diesen Versuch zu opfern. Das mir übersendete Destillationsproduct war braun und dickflüssig. Bei der Rectification ging eine schwach gefärbte Flüssigkeit über und das bei 300° stationär werdende Thermometer bekundete die Destillation einer bestimmten Verbindung.

Als die zwischen 280 und 300° übergehende Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, erstarrte sie alsbald zu einem zumal in concentrirter Chlorwasserstoffsäure schwerlöslichen Chlorid, welches durch Waschen mit und endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt

wurde. Mit Ammoniak zersetzt lieferte es farblose Oeltropfen, welche sich nach einigen Augenblicken in eine harte, weifse Krystallmasse verwandelten.

Die so erhaltenen Krystalle besitzen einen eigenthümlichen Blumengeruch, und aromatischen, hintennach brennenden Geschmack. Sie schmelzen bei 45° C. zu einem gelben Oele, welches constant bei 300° C. siedet. In Wasser sind sie fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Weder die wässerige noch die alkoholische Lösung zeigt irgend welche alkalische Reaction. Mit concentrirter Säure übergossen verwandeln sich die Krystalle augenblicklich in die entsprechenden Salze, welche aber aufserordentlich geringe Beständigkeit besitzen. Schon beim einfachen Uebergiefsen mit Wasser scheidet sich die Base in Gestalt von Oeltropfen ab, welche schnell zu Krystallen erstarren. Aus dem chlorwasserstoffsauren Salze z. B. läfst sich jede Spur Säure durch längeres Waschen mit Wasser entfernen.

Die Analyse der Base hat zu der Formel $C_{12}H_{11}N$ geführt. Die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Salzes, welches sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weifsen, an der Luft bald blau werdenden Nadeln erhalten läfst, ist $C_{12}H_{11}N, HCl$. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich diese Base als Diphenylamin

$$C_{12}H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

anspreche.

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dafs der streng experimentale Beweis für diese Betrachtung noch fehlt, indem ich bei der Aethylirung auf Schwierigkeiten gestofsen bin, welche sich bis jetzt nicht haben beseitigen lassen. Ich bedauere diese Lücke um so mehr, als frühere Erfahrung bei dem mit dem Diphenylamin isomeren Xenylamin

$$C_{12}H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

welches ich längere Zeit für Diphenylamin gehalten, die Nothwendigkeit systematisch durchgeführter Aethylirung für die Erkenntnifs der wahren Natur derartiger Körper aufs Neue bestätigt hatte.

Das Diphenylamin zeigt eine eigenthümliche Reaction, welche diesen Körper von allen ähnlichen bis jetzt bekannten leicht unterscheiden läfst und gleichzeitig einen Nachweis seiner nahen Beziehung zu dem farbezeugenden Anilin liefert.

Mit concentrirter Salpetersäure übergossen färbt sich das Diphenylamin so wie seine Salze alsbald prachtvoll blau. Die Erscheinung zeigt sich am Schönsten, wenn man die Base mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst und alsdann tropfenweise Salpetersäure zusetzt. Sogleich färbt sich die ganze Flüssigkeit tief indigoblau. Mittelst dieser Reaction läfst sich die Gegenwart selbst kleiner Mengen von Diphenylamin nachweisen. Es gelang mir auf diese Weise, die Base unter den Destillationsproducten des Rosanilins, des Leucanilins und selbst des Melanilins nachzuweisen, oder seine Gegenwart unter den Destillationsproducten dieser Körper wenigstens wahrscheinlich zu machen, denn es könnten sich ja immer noch andere Substanzen finden, welche ähnliches Verhalten zeigen.

Die Bildung aus dem Melanilin ist besonders interessant, insofern sie eine allgemeine Methode für die Darstellung der secundären aromatischen Monamine andeutet.

Der Körper, welchem diese blaue Farbe angehört, bildet sich auch bei der Einwirkung anderer oxydirender Agentien. Versetzt man die Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid, so erhält man stets eine blaue Lösung, aus der sich nur bei starker Concentration der Lösungen das Platinsalz, und zwar immer unerquicklich stark gefärbt, absetzt.

Mischt man Diphenylamin mit Toluidin und behandelt die Mischung nach einem der Verfahren (mit Quecksilberchlorid oder Arsensäure), welche, wenn man Phenylamin angewendet hätte, Anilinroth geliefert haben würde, so erhält man eine Schmelze, welche sich in Alkohol mit prachtvoll violettblauer Farbe löst. Der so entstandene Körper, wahrscheinlich

$$C_{26}H_{23}N_3,\ H_2O = C_{20}\left(\begin{matrix}H_{18}\\C_6H_5\end{matrix}\right)N_3,\ H_2O,$$

besitzt die Eigenschaft eines wahren Farstoffes.

Eine alkoholische Lösung von Diphenylamin liefert auf Zusatz von Brom eine gelbe krystallinische Fällung, welche, in kaltem Alkohol schwer löslich, aus siedendem in schönen seidigen Kryställchen anschiefst. Die Analyse zeigt, dafs sie $C_{12}H_7Br_4N$ enthalten, eine Formel, welche die Gruppirung

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\C_6H_3Br_2\\H\end{matrix}\right\}N$$

wahrscheinlich macht.

Mit Benzoylchlorid entsteht beim Erwärmen ein dickes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Mit Wasser und Alkali gewaschen und aus siedendem Alkohol — in dem sie schwerlöslich — umkrystallisirt, wird die neue Verbindung in schönen Krystallnadeln erhalten. Die Analyse bestätigte die theoretische Voraussetzung :

$$C_{19}H_{15}NO = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}N.$$

Dieser Körper ist der Ausgangspunkt einiger Versuche geworden, welche hier kurz erwähnt werden sollen, auf welche ich indessen später zurückzukommen gedenke. Mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen verwandelt er sich in der Kälte in eine gut krystallisirende lichtgelbe Verbindung :

$$C_{19}H_{14}N_2O_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N,$$

welche sich mit scharlachrother Farbe in alkoholischem Natron löst und dabei in Benzoësäure und prachtvolle gelbrothe Nadeln eines neutralen Körpers

$$C_{12}H_{10}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

zerfällt.

Wendet man, statt der gewöhnlichen, Ueberschufs der stärksten rauchenden Salpetersäure an, so fällt auf Zusatz von Wasser eine etwas tiefer gelb gefärbte krystallinische Substanz, wahrscheinlich :

$$C_{19}H_{13}N_3O_5 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N.$$

In alkoholischem Kali löst sich dieser Körper mit der prachtvollsten carmoisinrothen Farbe und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelbes krystallinisches Pulver, während benzoësaures (?) Kali in Lösung bleibt.

Das gelbe Pulver liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol rothgelbe Nadeln mit metallisch-blauem Reflex. Ihre Zusammensetzung

$$C_{12}H_9N_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_4(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ist durch die Analyse festgestellt.

Mit der chemischen Geschichte dieser Verbindungen hoffe ich in einer besonderen Mittheilung bekannt zu machen.

Ueber eine neue Isomerie der Weinsäure; von A. Schöyen.

(Mitgetheilt von L. Carius.)

Herr Schöyen hat mich gebeten, eine vorläufige Mittheilung über eine Untersuchung zu machen, welche derselbe in meinem Laboratorium ausgeführt hat und mit deren Fortsetzung er beschäftigt ist.

Die *Aldehyde* einbasischer Säuren verbinden sich bekanntlich zu 1 Mol. derselben mit 1 Mol. Cyanwasserstoff oder den Elementen von 1 Mol. Formamid, welche aus Cyanwasserstoff bei Behandlung des Gemenges von Aldehyd und Cyanwasserstoff mit Salzsäure entstehen. Der Aldehyd einer zwei- oder mehrbasischen Säure würde sich demnach vielleicht mit 2 oder mehr Mol. Cyanwasserstoff oder Formamid direct verbinden können und dabei Verbindungen bilden, die vier- oder mehrbasischen Säuren zugehörend analoge Beziehungen zu diesen zeigen, wie die aus den Aldehyden einbasischer Säuren erhaltenen.

Der Versuch hat diese Voraussetzung im Wesentlichen bestätigt. *Glyoxal*, der Aldehyd der zweibasischen Oxalsäure, verbindet sich in wässeriger Lösung unmittelbar mit Cyanwasserstoff, wobei, wenn die Lösungen sehr concentrirt sind, Erwärmung stattfindet.

Am Besten setzt man zu einer Lösung von Glyoxal, 1 Mol., im sechs- bis achtfachen Gewicht Wasser in kleinen Antheilen eine etwa 18 pC. haltende Lösung von Cyanwasserstoff, 2 Mol., bis der Geruch des Cyanwasserstoffs auch nach längerem Stehen der Lösung nicht mehr verschwindet. Die Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Cyanwasserstoff hat das Unangenehme, dafs die erhaltene Lösung sich

dunkel färbt und braune humusartige Substanzen abscheidet, und ist daher zu vermeiden. Herr Schöyen hat sich durch Anwendung bekannter Gewichtsmengen von Glyoxal und Cyanwasserstoff überzeugt, dafs die Verbindung wirklich in dem angegebenen Verhältnifs stattfindet. Daraus und aus dem Verhalten der entstandenen Verbindung gegen Kalihydrat folgt, dafs ihre Entstehung nach folgender Gleichung stattfand :

$$C_2H_2O_2 + (NCH)_2 = N_2\left\{\begin{matrix} \overset{IV}{C_4H_2O_2} \\ H_2 \end{matrix}\right. \text{*)}$$

Verdampft man die erhaltene Lösung, so färbt sie sich selbst bei niederer Temperatur und wenn kein Ueberschufs von Cyanwasserstoff angewandt worden war, braun; bei gröfserer Concentration riecht die zähflüssige Lösung nach verbranntem Zucker und trocknet allmälig zu einer fast schwarzen, amorphen, sehr hygroscopischen Substanz ein. Die Analyse eines solchen Productes versprach keine brauchbaren Resultate; da bis jetzt alle Versuche, diese Substanz in reinem Zustande oder ohne Veränderung in Verbindung zu erhalten, fehl schlugen, so wurde ihre Analyse noch nicht ausgeführt.

Versetzt man die durch Addition von Cyanwasserstoff an Glyoxal in angegebener Weise erhaltene Flüssigkeit mit Kalihydrat, Barytwasser oder selbst kohlensaurem Natron, so entwickelt sich schon in der Kälte allmälig, beim Erwärmen reichlich Ammoniak, unter Bildung des Salzes einer stickstofffreien Säure. — Zur Darstellung der letzteren versetzt man die Lösung des Additionsproductes mit Kalihydrat in geringem Ueberschusse, auf 1 Mol. verbrauchten Glyoxals 2 Mol. Kali-

*) Möglicherweise ist die Reaction indessen :

$$C_2H_2O_2 + (NCH)_2 + (OH_2)_2 = \begin{matrix} O_2 \\ N_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \overset{IV}{C_4H_2O_2} \\ H_2 \\ H_4 \end{matrix}\right.$$

hydrat, und erwärmt im Wasserbade, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Die stark gebräunte Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt, durch Thierkohle entfärbt und mit essigsaurem Blei ausgefällt. Das mit Wasser gewaschene Bleisalz in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt liefert eine farblose Lösung der freien Säure; durch Abdampfen der Lösung in gelinder Wärme erhält man die Säure als zähe, syrupartige, sehr saure Masse, in welcher sich bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure monoklinoëdrische Krystalle bilden.

Die freie Säure wurde bis jetzt nicht analysirt, aus der Analyse ihrer Salze ergiebt sich aber, dafs sie mit der *Weinsäure isomer* ist; daraus folgt, dafs die bei ihrer Entstehung stattfindende Reaction durch folgende Gleichung wiedergegeben ist :

$$N_2\left\{\begin{matrix}\Theta_4H_2\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right. + (\Theta H_2)_4 = (NH_3)_2 + \Theta_4\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_4H_2\Theta_2} \\ H_4\end{matrix}\right. .$$

Die neue Säure ist von allen bekannten isomeren Modificationen der Weinsäure verschieden, und kann daher von diesen durch die Benennung *Glycoweinsäure* unterschieden werden; ob ihre Verschiedenheit auf einer Metamerie beruht, oder ob nur auf physikalischer Isomerie, müssen weitere Versuche lehren.

Die Glycoweinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und zerfliefst in feuchter Luft; sie verträgt eine Temperatur von 100° ohne Veränderung, bei stärkerem Erhitzen verbreitet sie denselben Geruch wie gewöhnliche Weinsäure, entwickelt darauf saure Dämpfe und läfst eine voluminöse Kohle zurück.

Die Salze der Säure mit den Alkalimetallen sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alhohol; auch das saure Kaliumsalz ist leicht löslich. Die Lösung eines solchen Salzes wird durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum weifs amorph gefällt, ebenso durch essigsaures Blei und durch salpetersaures

Silber, welche auch die Lösung der freien Säure fällen. Das Baryum- und das Bleisalz werden nach einigem Erwärmen mit der Flüssigkeit körnig und besitzen bei 80° getrocknet die Zusammensetzung :

$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_4H_2\Theta_2\\H_2Ba_2\end{matrix}\right., \Theta H_2;\quad \Theta_4\left\{\begin{matrix}C_4H_2\Theta_2\\H_2Pb_2\end{matrix}\right., \Theta H_2.$$

Das Silbersalz bräunt sich rasch beim Erwärmen und scheidet besonders leicht in ammoniakalischer Lösung metallisches Silber ab. Die Säure verhindert die Fällung des Eisenoxydes durch Alkalien.

Ueber das gebromte Chloracetyl und das gechlorte Bromacetyl;

von *P. de Wilde* *).

In einer vorhergehenden Mittheilung **) habe ich ein neues Verfahren kennen gelehrt, das gechlorte Chloracetyl darzustellen, nämlich durch Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Monochloressigsäure. Der Erfolg dieses Versuches liefs mich vermuthen, dafs sich auch gebromtes Chloracetyl durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Monobromessigsäure und gechlortes Bromacetyl durch Einwirkung von Phosphorbromür auf Monochloressigsäure erhalten lasse. An die Darstellung dieser beiden Verbindungen knüpft sich eine für die Theorie wichtige Frage : es ist nämlich bewiesen worden, dafs das gechlorte Chloracetyl mit dem durch Behandlung der Glycolsäure mit Phosphorsuperchlorid erhaltenen Chlorglycolyl iden-

*) Aus d. Bulletins de l'Académie Royale de Belgique [2] T. XVII, n° 3 mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXXX, 372.

tisch ist, und als eine Folgerung aus dieser Identität kann man das gebromte Chloracetyl und das gechlorte Bromacetyl als Chlorbromverbindungen des Glycolyls betrachten; ich stellte mir die Frage, ob diese beiden Körper identisch seien. Die vorliegende Abhandlung soll das Resultat der Versuche kennen lehren, welche ich zur Beantwortung dieser Frage ausgeführt habe.

Darstellung und Eigenschaften des gebromten Chloracetyls. — Man bringt Monobromessigsäure in eine tubulirte Retorte, die im Wasserbade erhitzt wird und mit einer Liebig'schen Kühlröhre in der Art verbunden ist, dafs das Verdampfende condensirt in die Retorte zurückfliefst. Man läfst durch ein fein ausgezogenes Glasrohr ein gleiches Gewicht Phosphorchlorür tropfenweise in die Retorte eintreten. Die Reaction geht gelinde vor sich; es entwickelt sich eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäure, in Folge einer secundären Reaction; weifse Flocken von phosphoriger Säure zeigen sich in der Retorte. Man bringt die Einwirkung zum Ende durch Erhitzen der Retorte über der Lampe; dann destillirt man. Die phosphorige Säure bleibt mit einer schwarzen Substanz gemengt in der Retorte. Durch fractionirte Destillation scheidet man das gebromte Chloracetyl, welches constant gegen 127° siedet. Die Menge des so erhaltenen Productes übersteigt nicht die Hälfte der theoretisch zu erwartenden. Folgende Gleichung erklärt die Bildung dieser Verbindung :

$$3\,\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_2Br\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \mathrm{PCl_3} = 3\,(\mathrm{C_2H_2Br\Theta\,.\,Cl}) + \Theta_3\left\{\begin{matrix}\mathrm{P}\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right. .$$

Bei der Analyse ergab diese Verbindung *) folgende Resultate :

*) Diese Verbindung hält hartnäckig eine sehr kleine Menge Phosphorchlorür zurück, wodurch ein Ausfall in dem Kohlenstoffgehalt veranlafst wird. Um sie rein zu erhalten, mufs man sie mehrere Stunden lang mit etwas Bromessigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzen.

I. 0,4423 Grm. gaben mit Bleioxyd verbrannt 0,057 H_2O und 0,247 CO_2.

II. 0,771 Grm. gaben, mittelst alkalischen Wassers zersetzt und mit Natriumamalgam behandelt, 1,605 eines Gemenges von AgCl und AgBr und 0,005 metallisches Ag.

III. 0,452 Grm. gaben in derselben Weise behandelt 0,921 AgCl und AgBr und 0,019 Ag.

	berechnet			gefunden		
				I.	II.	III.
C_2	24	15,24		15,23	—	—
H_2	2	1,27		1,43	—	—
O	16	10,16		—	—	—
Cl	35,5	22,54	73,33	—	72,89	73,23
Br	80	50,79				
	157,5	100,00.				

Der in der angegebenen Art erhaltene Körper ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende, stark und stechend riechende Flüssigkeit; die Dämpfe greifen die Augen stark an. Das specif. Gewicht wurde bei 9° = 1,908 bestimmt. Er sinkt in Wasser unter, und zersetzt sich in Berührung mit demselben langsam. Bringt man etwas von demselben in einer Porcellanschale neben ein mit Wasser gefülltes Gefäfs unter eine Glocke, so findet man am anderen Tage, dafs das Wasser sauer reagirend geworden ist und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag giebt, und in der Porcellanschale eine krystallisirte Säure, die bei 180° zu destilliren beginnt aber dem gröfseren Theile nach gegen 208° übergeht, also ein Gemisch von Monochloressigsäure und Monobromessigsäure ist.

Ich habe mich davon überzeugt, durch die beiden nachfolgenden Versuche welche dem eben beschriebenen zur Bestätigung dienen, dafs der in Rede stehende Körper bei der Einwirkung von Wasser unter Bildung einerseits von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, andererseits von

Monochloressigsäure und Monobromessigsäure zersetzt wird, gemäfs den folgenden Gleichungen :

$$Cl\,.\,C_2H_2BrO + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}C_2H_2BrO\\H\end{matrix}\right. + HCl;$$

$$Cl\,.\,C_2H_2BrO + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right. + HBr.$$

1) Einige Tropfen der Verbindung wurden bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser langsam zersetzt; die mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag. 0,5010 Grm. dieses Niederschlags liefsen bei der Reduction mittelst Wasserstoff 0,3630 Grm. metallisches Silber. Der Niederschlag enthielt also 0,1044 Grm. Chlor und 0,0335 Grm. Brom.

2) Einige Tropfen derselben Verbindung wurden rasch in auf etwa 60° erwärmtem Wasser zersetzt und die Flüssigkeit in derselben Weise gefällt. 0,1260 Grm. des jetzt erhaltenen Niederschlags gaben bei der Behandlung mit Chlor 0,1140 Grm. Chlorsilber. Der Niederschlag enthielt somit 0,0215 Grm. Brom und 0,0186 Grm. Chlor.

Man sieht, dafs unter dem Einflufs der Wärme die Menge des Broms, welche zu Bromwasserstoffsäure umgewandelt wird, erheblich zunimmt. Auch besafs der zuletzt besprochene Niederschlag eine etwas gelbliche Farbe.

Darstellung und Eigenschaften des gechlorten Bromacetyls. — Anstatt fertig dargestelltes Phosphorbromür auf Monochloressigsäure einwirken zu lassen, lasse ich es bei dem Versuche selbst durch Einwirkung des Broms auf rothen Phosphor sich bilden. Man richtet die Retorte so wie für die Darstellung der vorhergehenden Verbindung vor; man bringt in sie 94 Th. Chloressigsäure und 15 Th. rothen Phosphor. Man läfst 160 Th. Brom tropfenweise, mittelst einer fein ausgezogenen Glasröhre oder eines mit einem Hahn versehenen Vorstofses zufliefsen. Jeder Tropfen veranlafst eine sehr lebhafte Einwirkung, die von einer reichlichen Entwickelung von Bromwasserstoffsäure

begleitet ist. Man destillirt; in der Retorte bleibt wasserfreie phosphorige Säure. Die Einwirkung geht vor sich entsprechend der Gleichung :

$$3\,\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_2Cl\Theta} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + 2\,\mathrm{PBr_3} = 3(\mathrm{C_2H_2Cl\Theta.Br}) + 3\,\mathrm{HBr} + \Theta_3\left\{\begin{matrix}\mathrm{P} \\ \mathrm{P}\end{matrix}\right. .$$

Durch fractionirte Destillation scheidet man eine constant gegen 127° siedende Flüssigkeit. Man erhält fast die theoretisch zu erwartende Menge derselben. Sie ist farblos, färbt sich aber nach 2 bis 3 Tagen gelblich; sie raucht an der Luft, riecht stark und stechend; die Dämpfe greifen die Augen stark an; das spec. Gewicht ist = 1,913 bei 9°. Sie zersetzt sich unter Wasser langsam. Bringt man sie unter eine Glocke neben ein mit Wasser gefülltes Gefäfs, so zersetzt sie sich langsam zu Bromwasserstoffsäure und einer bei der Destillation gegen 185° übergehenden Säure, die also Monochloressigsäure ist. Zersetzt man das gechlorte Bromacetyl bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 60° durch Wasser, so giebt die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag, welcher nur aus Bromsilber besteht; ich habe diefs durch Behandlung desselben mit Chlor und mit Wasserstoff festgestellt. Diese Verbindung zersetzt sich somit glatt entsprechend der folgenden Gleichung :

$$\mathrm{Br.C_2H_2Cl\Theta} + \Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. = \Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_2Cl\Theta} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \mathrm{HBr}.$$

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate :

I. 0,4640 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0620 $H_2\Theta$ und 0,2550 $C\Theta_2$.

II. 0,4365 Grm. gaben, mittelst alkalischen Wassers zersetzt und dann mit Natriumamalgam behandelt, 0,9150 eines Gemenges von AgCl und AgBr und 0,004 metallisches Ag; 0,9050 des Gemenges gaben bei Behandlung mit Chlor 0,7830 AgCl.

III. 0,3805 Grm. gaben bei Behandlung mit alkalischem Wasser und mit Natriumamalgam 0,7890 eines Gemenges von AgCl und AgBr und 0,006 metallisches Ag.

	Berechnet			gefunden		
				I.	II.	III.
C_2	24	15,24		14,99	—	—
H_2	2	1,27		1,48	—	—
O	16	10,16		—	—	—
Cl	35,5	22,54	73,33	—	22,37	73,07
Br	80	50,79		—	51,14	
	157,5	100,00.				

Wir sehen also hier zwei Körper, welche dieselbe Zusammensetzung, dieselben physikalischen Eigenschaften, denselben Siedepunkt, sehr nahe dasselbe spec. Gewicht besitzen, und nur bezüglich ihrer Zersetzung durch Wasser sich verschieden verhalten. Wenn man auch diese beiden Körper als Chlorbromglycolyl betrachten kann, kann man sich leicht Rechenschaft geben über die Verschiedenheit ihres chemischen Verhaltens, wenn man annimmt, dafs von den darin enthaltenen zwei Atomen Chlor und Brom dasjenige, welches in der Chloressigsäure oder Bromessigsäure enthalten war, eine bestimmte Stelle in dem neuen Molecul einnimmt und darin in innigerer Verbindung, als das andere Atom, enthalten ist. Das dann weiter noch mittelst des Phosphorchlorürs oder Phosphorbromürs in das Molecul eingeführte Chlor- oder Bromatom ist als in weniger inniger Verbindung darin enthalten anzunehmen.

Es geht hieraus hervor, dafs das gechlorte Bromacetyl bei der Einwirkung von Wasser Bromwasserstoffsäure und Monochloressigsäure giebt. — Wenn das gebromte Chloracetyl unter denselben Umständen sich nach den oben angegebenen Formeln zersetzt, so erklärt sich diefs aus den weniger ausgesprochenen Verwandtschaften des Broms. Die meisten jodhaltigen Körper besitzen die Eigenschaft, sich freiwillig unter Freiwerden von Jod zu zersetzen. Viele brom-

haltige Verbindungen, und unter diesen die jetzt in Rede stehende, thun dasselbe. Wenn das Bromatom frei zu werden strebt, so ist es Nichts Auffallendes, dafs das gebromte Chloracetyl bei der Zersetzung durch Wasser Bromwasserstoffsäure in um so beträchtlicher Menge giebt, je höher die Temperatur ist.

Ueber einige Derivate des Chlor- und des Bromacetyls;

von *H. Gal* *).

Ich habe schon früher einige Resultate meiner Untersuchungen über die gebromten Verbindungen des Bromacetyls mitgetheilt. Ich will jetzt das hierüber Gesagte vervollständigen. Ich hatte die Absicht, zugleich mit diesen Verbindungen die chlor- und bromhaltigen Derivate des Chloracetyls wie auch die chlorhaltigen Derivate des Bromacetyls zu untersuchen. Ich hoffte, einige isomere Körper zu erhalten, deren vergleichende Untersuchung Interesse geboten hätte. Leider führen die Verfahrungsweisen, deren Anwendung zum Zweck der Darstellung jener Verbindungen am Nächsten lag, nicht zum Ziel; die Körper, über welche ich hier einige Mittheilungen machen will, sind auf Umwegen erhalten worden.

Einfach-gechlortes Chloracetyl : $C_4H_2ClO_2$, Cl. — Dieser Körper ist bereits von Wurtz als Product der Einwirkung von Chlor auf Chloracetyl erhalten worden. Ich dachte daran, ihm durch Behandlung der Monochloressigsäure mit Phosphorsuperchlorid darzustellen. Bekanntlich hat Cahours durch

*) Compt. rend. LVIII, 1008.

die Einwirkung der letzteren Substanz auf krystallisirbare Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ das Chloracetyl erhalten; der Gedanke lag nahe, dafs durch Behandlung der einfach-gechlorten Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ mit Phosphorsuperchlorid man einfach-gechlortes Chloracetyl erhalten werde. Das ist auch in der That der Fall, aber es bildet sich zugleich Phosphoroxychlorid, und diese beiden Körper können, da sie bei derselben Temperatur sieden, nicht von einander geschieden werden.

Ich dachte dann an die Anwendung des Phosphorchlorürs. Es bilden sich hier Chlorwasserstoff, einfach-gechlortes Chloracetyl und phosphorige Säure. Die Reaction geht vor sich gemäfs der Gleichung :

$$3\,C_4H_3ClO_4 + 2\,PCl_3 = 3\,(C_4H_2ClO_2, Cl) + 3\,HCl + 2\,PO_3.$$

Die Scheidung dieser beiden Körper gelingt leicht durch Destillation und man erhält eine farblose, bei 110° siedende Flüssigkeit, welche an der Luft unter Verbreitung stark reizender Dämpfe raucht. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_4H_2ClO_2$, Cl :

berechnet : 21,2 pC. C.; 1,8 pC. H; 62,8 pC. Cl;
gefunden : 21,4 pC. C; 1,7 pC. H; 62,4 pC. Cl.

Das einfach-gechlorte Chloracetyl ist mit dem Chlorglycolyl identisch; bei Behandlung mit siedender Kalilösung giebt es in der That Glycolsäure. Wirft man es in Wasser so findet lebhafte Einwirkung statt, und es bilden sich Chlorwasserstoffsäure und Monochloressigsäure. Das beste Mittel, um die letztere Säure zu erhalten, besteht darin, einfach-gechlortes Chloracetyl an der Luft stehen zu lassen; nach wenigen Tagen wird die Flüssigkeit zu einer aus Monochloressigsäure bestehenden krystallinischen Masse.

Auch der Alkohol wirkt lebhaft auf das einfach-gechlorte Chloracetyl ein. Durch Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron erhält man Chlornatrium und eine bei 145° siedende Flüssigkeit, welche monochloressigsaures Aethyl ist.

Einfach-gebromtes Chloracetyl : $C_4H_2BrO_2$, Cl. — Erhitzt man 1 Aeq. Chloracetyl mit 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so zeigt sich beim Abbrechen der Spitzen der Röhren eine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und in der Röhre bleibt eine bei 149° siedende Flüssigkeit, welche das bereits von mir beschriebene einfach-gebromte Bromacetyl ist. Es war somit ein anderes Verfahren ausfindig zu machen, um die gebromten Derivate des Chloracetyls zu erhalten.

Das Verhalten des Phosphorchlorürs zur Monobromessigsäure mufs dem dieses Agens zur Monochloressigsäure analog sein. Diefs ist wirklich der Fall. Bringt man 3 Aeq. Monobromessigsäure und 2 Aeq. Phosphorchlorür in eine Retorte und destillirt, so erhält man eine zwischen 133 und 135° siedende Flüssigkeit; diese ist das einfach-gebromte Chloracetyl, wie auch durch die Analyse bestätigt wird :

berechnet : 15,2 pC. C; 1,3 pC. H; 73,3 pC. Cl und Br;
gefunden : 14,9 pC. C; 1,2 pC. H; 72,7 pC. Cl und Br.

Diese Verbindung raucht an der Luft unter Verbreitung dicker Dämpfe; sie ist frisch dargestellt farblos, färbt sich aber mit der Zeit röthlich. Läfst man sie an feuchter Luft stehen, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und es entstehen schöne Krystalle von Monobromessigsäure. Bei Behandlung mit Alkohol giebt das einfach-gebromte Chloracetyl unter sehr lebhafter Einwirkung Chlorwasserstoffsäure und monobromessigsaures Aethyl, eine bei 159° siedende Flüssigkeit von sehr heftig reizendem Geruch.

Einfach-gechlortes Bromacetyl : $C_4H_2ClO_2$, Br. — Diese Verbindung ist mit der vorhergehenden isomer und ihr im höchsten Grad ähnlich; der Siedepunkt und alle physikalischen Eigenschaften sind ganz dieselben. Aber die chemischen Eigenschaften beider Körper sind wesentlich verschieden. So giebt an feuchter Luft die eine Bromwasserstoffsäure und Monochloressigsäure, die andere Chlorwasserstoffsäure und Monobromessigsäure. Beide werden durch Alkohol mit Lebhaftigkeit angegriffen, aber während die eine Bromwasserstoffsäure und monochloressigsaures Aethyl liefert, giebt die andere Chlorwasserstoffsäure und monobromessigsaures Aethyl.

Das Verfahren zur Darstellung des einfach-gechlorten Bromacetyls war eine Wiederholung der für die bereits beschriebenen Verbindungen in Anwendung gebrachten Verfahren; aber statt das Phosphorbromür fertig dargestellt anzuwenden, habe ich in folgender Weise operirt : Ich gab 3 Aeq. Monochloressigsäure und 2 Aeq. rothen Phosphor in eine Retorte und liefs dann durch eine fein ausgezogene Röhre 6 Aeq. Brom zufliefsen. Die Einwirkung ist sehr lebhaft, und durch Destillation erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche einfach-gechlortes Bromacetyl ist, wie diefs auch die Analyse bestätigte :

berechnet : 15,2 pC. C; 1,3 pC. H; 73,3 pC. Cl und Br;

gefunden : 15,0 pC. C; 1,4 pC. H; 73,0 pC. Cl und Br.

Ich bin mit der Fortsetzung der Untersuchung dieser interessanten Verbindungen beschäftigt und denke bald über einige neue Derivate des Chlor- und des Bromacetyls Mittheilungen machen zu können.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

15) Ueber die Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl;

von *Robert Otto*, Privatdocent.

Ich habe in einer früheren Notiz (diese Annalen CXVI, 195) die Producte beschrieben, die ich bei der Einwirkung von trockenem Chlorgase auf Cyanäthyl *) in zerstreutem Lichte erhalten habe. Durch andere Arbeiten und Mangel an genügendem Materiale an der Fortsetzung dieser Versuche gehindert, habe ich in neuerer Zeit dieselben wieder aufnehmen können und theile im Folgenden meine Ergebnisse mit, obgleich der eigentliche Kernpunkt der Arbeit, die Erforschung des Verhaltens der gechlorten Nitrile gegen Alkalien, nicht zu dem erwarteten Resultate geführt hat. Vielleicht, dafs die gewonnenen Resultate späteren Untersuchungen über denselben Gegenstand Anhaltspunkte darbieten können.

Die bereits beschriebenen Producte waren zwei isomere (oder polymere?) Substitute des Cyanäthyls von der Formel

*) Die Rectification des behufs seiner Reinigung mit concentrirter Salpetersäure behandelten Cyanäthyls mufs *mit der gröfsten* Vorsicht geschehen, namentlich wenn gröfsere Mengen verarbeitet werden. Es scheinen sich durch die Einwirkung der Säure auf das rohe Cyanäthyl Nitrokörper zu bilden, welche, sobald der Rückstand zu heifs wird, *äufserst heftig* explodiren. Ich habe eine erbauliche Explosion auf diese Weise erlebt. Jedenfalls ist es rathsam, lieber etwas Cyanäthyl im Rückstande zu lassen, um denselben nicht zu stark zu erhitzen, oder die Rectification aus dem Wasser- oder Salpeterbade vorzunehmen.

$C_3H_3Cl_2N$, das eine eine angenehm ätherisch riechende, bei 104 bis 107° beiläufig siedende farblose Flüssigkeit, das andere ein aus seiner alkoholischen Lösung in farblosen und geruchlosen rhombischen Tafeln oder Säulen anschiefsender, bei 74 bis 75° schmelzender Körper. Die für das flüssige Dichlorcyanäthyl erhaltenen analytischen Resultate stimmten mit den theoretischen wenig überein, weil, wie ich angab, dasselbe bei jeder Destillation sich theilweise unter Austritt von Salzsäure zersetzte. Indem mir bei fortgesetzter Untersuchung gröfsere Mengen zur Disposition standen, habe ich das Dichlorcyanäthyl auch in gröfserer Reinheit darstellen können, wofür die folgenden Analysen den Beweis liefern mögen.

Siedepunkt 104 bis 105° :

0,2865 Grm. gaben 0,3070 CO_2 und 0,0770 H_2O. C = 0,0837 = 29,2 pC., H = 0,0086 = 2,9 pC.

Siedepunkt 103 bis 104° :

0,2160 Grm. gaben 0,2310 CO_2 und 0,0610 H_2O. C = 0,0630 = 29,2 pC., H = 0,0068 = 3,1 pC.

Die Formel $C_3H_3Cl_2N$ verlangt 29,0 pC. C und 2,5 pC. H.

Dem dritten Körper, welcher sich aus der mit Chlor behandelten Flüssigkeit beim Einstellen in eine Kältemischung abschied, gab ich die Formel $C_9H_{16}Cl_5N_3O_3$; diese Verbindung ist aber nichts weiter gewesen, als Dichlorpropionamid, mit geringen Mengen von Monochlorpropionamid verunreinigt, wie schon von Kekulé (siehe dessen Lehrbuch der organischen Chemie II, 165) vermuthet worden ist. Ich habe das Auftreten dieses Productes zu wiederholten Malen beobachtet und es ist mir gelungen, dasselbe in reinem Zustande darzustellen, wie aus untenstehenden Analysen mit Substanzen von verschiedener Bereitung hervorgeht.

Man erhält die Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in welchem sie sich ohne vorher zu schmelzen löst, oder aus verdünntem Alkohol unter

Zusatz von Thierkohle in blendend-weifsen, langen, dem Harnstoff ähnlichen Säulen, oder in breiten rhombischen Tafeln; sie ist in dem bei der Destillation des flüssigen Dichlorcyanäthyls bleibenden mehr oder weniger braungefärbten Rückstande — in der früheren Notiz C bezeichnet — neben dem festen Dichlorcyanäthyl enthalten und kann von diesem einfach durch Behandeln mit kochendem Wasser, worin das Dichlorcyanäthyl unlöslich ist, getrennt werden. Die reine Verbindung läfst sich, wie schon erwähnt, bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung sublimiren — die unter VI. angeführte Chlorbestimmung ist mit sublimirter Substanz angestellt — und schmilzt bei 117 bis 118° (nicht wie früher angegeben, bei 110 bis 111°) *).

Schmelzpunkt 118°,5 :

I. 0,3385 Grm. gaben 0,3130 CO_2 = 0,0854 C und 0,1160 H_2O = 0,0013 H.

0,2635 Grm. gaben 0,5290 AgCl = 0,1309 Cl.

0,1990 Grm. gaben 0,01925 N.

II. Schmelzpunkt 116 bis 118° :

0,2220 Grm. gaben 0,2060 CO_2 = 0,0562 C und 0,0715 H_2O = 0,0079 H.

III. Schmelzpunkt 117 bis 118° :

0,2180 Grm. gaben 0,1995 CO_2 = 0,0544 C und 0,0695 H_2O = 0,0077 H.

0,4045 Grm. gaben 0,0383 N.

IV. 0,2690 Grm. gaben 0,2525 CO_2 = 0,0689 C und 0,0885 H_2O = 0,0098 H.

V. 0,2650 Grm. gaben 0,2490 CO_2 = 0,0679 C und 0,0840 H_2O = 0,0093 H.

VI. 0,2155 Grm. gaben 0,428 AgCl = 0,1065 Cl.

---

*) Natriumamalgam zerfliefst in der Lösung der Verbindung ohne sichtbare Gasentwickelung.

Berechnung nach Formel	$C_3H_3Cl_2O \atop {H \atop H}$ N		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_3	36	25,3	25,2	25,3	24,9	25,6	25,6	—
H_5	5	3,5	3,8	3,5	3,5	3,7	3,5	—
Cl_2	71	50,0	49,7	—	—	—	—	49,5
N	14	9,9	9,7	—	9,5	—	—	—
O	16	11,2	—	—	—	—	—	—
	142	100,0.						

Dichlorpropionamid-Quecksilberoxyd. — Diese Verbindung kann leicht durch Kochen einer wässerigen Lösung von Dichlorpropionamid mit feingeschlämmtem überschüssigem Quecksilberoxyd erhalten werden. Sie krystallisirt aus der vom ungelösten Quecksilberoxyd getrennten Flüssigkeit beim Erkalten in kleinen harten weifsen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die der Formel $2\,(C_3H_5Cl_2NO), Hg_2O$ entsprechend zusammengesetzt sind.

0,4800 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,2575 CO_2 = 0,0702 C und 0,0880 H_2O = 0,0098 H und 0,19 Hg.

Berechnung nach Formel $2\left(C_3H_3Cl_2O \atop {H \atop H}\ N\right), Hg_2O$			Gefunden
C_6	72	14,4	14,6
H_{10}	10	2,0	2,0
Cl_4	142	28,4	—
Hg_2	200	40,0	39,6
N_2	28	5,6	—
O_3	48	9,6	—
	500	100,0.	

Die Krystalle schmelzen zwischen 100 und 110°, lösen sich in kochendem Wasser und Weingeist, kaum in kaltem, schwierig in Aether und absolutem Alkohol.

Die von dieser Verbindung abfiltrirte Mutterlauge lieferte beim Verdampfen fernere Mengen von gelblich gefärbten Krystallen von nicht constanter Zusammensetzung.

Zersetzung von Dichlorpropionamid mit Platinchlorid. — Versetzt man die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung von Dichlorpropionamid in absolutem Weingeist mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, so entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag von Platinsalmiak; aller Stickstoff wird auf diese Weise aus der Verbindung eliminirt, wie der folgende quantitative Versuch zeigt.

0,2095 Grm. Dichlorpropionamid wurden in absolutem Weingeist gelöst, mit einem Ueberschusse von HCl, dann mit Platinchlorid versetzt, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage von Platinsalmiak im Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand wieder in absolutem Weingeist aufgenommen, auf einem Filter gesammelt, mit Aether und Weingeist ausgewaschen, getrocknet und schliefslich geglüht. Es blieben 0,1490 Grm. metallisches Platin, entsprechend 0,02109 = 10,1 pC. N. Die Verbindung $\mathrm{C_3H_5Cl_2NO}$ enthält 9,9 pC. N.

Die Quantität des zu Gebote stehenden Materials gestattete nicht, die in der vom Platinsalmiak abfiltrirten Flüssigkeit enthaltenen Zersetzungsproducte zu studiren.

Die drei beschriebenen Körper — die beiden isomeren $\mathrm{C_3H_3Cl_2N}$ und $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_3Cl_2O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ — scheinen die einzigen Producte der Einwirkung von *trockenem* Chlorgase auf Cyanäthyl im zerstreuten Lichte zu sein. Läfst man aber *feuchtes* Chlor einwirken oder entwässert man das Cyanäthyl nicht vollständig, so verläuft unter sonst gleichen Umständen die Reaction in ganz anderer Weise. Die Flüssigkeit erwärmt sich so stark, dafs man nicht nöthig hat, die Einwirkung durch Anwendung von Wärme zu unterstützen; ein Theil Cyanäthyl destillirt in die Vorlage über (D), es entweicht HCl und es *scheiden sich beträchtliche Quantitäten von Salmiak*

aus *). (0,4750 Grm. des aus Wasser einmal umkrystallisirten Salmiaks gaben 1,2805 AgCl = 66,3 pC. Cl. NH_4Cl enthält 66,4 pC. Cl.) Entfernt man diesen und leitet von Neuem Chlor ein, nachdem man das Uebergegangene zurückgegossen, so bilden sich neue Mengen von NH_4Cl und schliesslich erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei (A).

Aus dem während des Einleitens übergegangenen Cyanäthyl (D) schieden sich Krystalle aus, die durch Abpressen zwischen Papier leicht gereinigt werden konnten. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurden sie analysirt.

I. 0,3065 Grm. gaben 0,3665 $ЄΘ_2$ = 0,0999 Є und 0,2027 $H_2Θ$ = 0,0225 H.

II. 0,590 Grm. gaben 0,0744 N.

III. 0,630 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,840 AgCl = 0,2078 Cl.

IV. 0,5070 Grm. gaben in wässeriger Lösung mit Silbernitrat gefällt 0,6760 AgCl = 0,1673 Cl.

Hiernach erhält die Verbindung die Formel $\left.\begin{matrix} Є_3H_5Θ \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N, HCl$

und ist salzsaures Propionamid.

Berechnet nach Formel $Є_3H_7NΘ, HCl$			Gefunden I.	II.	III.	IV.
$Є_3$	36	32,9	32,6	—	—	—
H_8	8	7,3	7,3	—	—	—
Cl	35,5	32,3	—	—	33,0	32,9
N	14	12,8	—	12,6	—	—
Θ	16	14,7	—	—	—	—
	109,5	100,0.				

*) Ich habe das Auftreten von Salmiak beim Einleiten von Chlor in Cyanäthyl in meiner früheren Notiz der Gegenwart geringer Mengen von Ammonsalzen in dem Cyanäthyl vindicirt. Es ist eine Spur von Feuchtigkeit gewesen, welche die Veranlassung zum Entstehen des Salmiaks gegeben hat. Vollkommen trockenes reines Cyanäthyl mit vollkommen trockenem Chlorgase behandelt giebt keine Spur von NH_4Cl.

Der etwas zu hoch gefundene Chlorgehalt ist der mangelhaften Reinigungsmethode wahrscheinlich zuzuschreiben.

Das salzsaure Propionamid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; es zerfliefst an der Luft rasch, löst sich aber nicht in kochendem wasserfreiem Aether. Die mit Salzsäure versetzte wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid einen goldgelben Niederschlag, der aus kleinen Octaëdern besteht und wahrscheinlich Platinsalmiak ist. Auf dem Platinblech erhitzt ist es unter Ausstofsung von stechend riechenden sauren Dämpfen vollkommen flüchtig.

Die Krystalle A wurden auf einem Filter gesammelt, um sie von der anhängenden Mutterlauge, einem dicken farblosen Oele $\overset{''}{O}_1$ möglichst zu trennen, dann zur Entfernung von HCl und NH_4Cl mit kaltem Wasser gewaschen, wobei sie theilweise zu einem in Wasser unlöslichen Oele zerflossen; dieses löste sich in absolutem Alkohol leicht auf und aus der Lösung krystallisirte eine Verbindung in kleinen irisirenden Blättchen, welche durch Ausziehen mit kochendem Wasser und nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist leicht vollkommen farblos erhalten wurden.

Ihre Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,2170 Grm. gaben 0,2155 $ЄΘ_2$ = 0,0588 Є und 0,076 $H_2Θ$ = 0,0084 H.

II. 0,2370 Grm. gaben 0,2380 $ЄΘ_2$ = 0,0649 Є und 0,0775 $H_2Θ$ = 0,0086 H.

III. 0,330 Grm. gaben 0,60 AgCl = 0,1484 Cl.

IV. 0,2410 Grm. gaben 0,0165 N.

V. 0,2625 Grm. gaben 0,2610 $ЄΘ_2$ = 0,0712 Є und 0,0970 $H_2Θ$ = 0,0108 H.

VI. 0,2330 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,2360 $ЄΘ_2$ = 0,0644 Є und 0,0840 $H_2Θ$ = 0,0093 H.

VII. 0,305 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,560 AgCl = 0,1385 Cl.

Nach diesen Analysen erhält die Verbindung die Formel $Є_9H_{15}Cl_5N_2Θ_4$:

Berechnung nach Formel $C_9H_{15}Cl_5N_2O_4$			Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_9	108	27,5	27,1	27,4	—	—	27,1	—
H_{15}	15	3,8	3,9	3,6	—	—	4,1	—
Cl_5	178	45,3	—	—	45,0	—	—	45,4
N_2	28	7,1	—	—	—	6,8	—	—
O_4	164	16,3	—	—	—	—	—	—
	393	100,0.						

Die Entstehung des Productes aus dem Cyanäthyl läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$3\,(C_3H_5N) + 10\,Cl + 4\,H_2O = C_9H_{15}Cl_5N_2O_4 + 4\,HCl + NH_4Cl,$$

wodurch denn auch das vorhin erwähnte Auftreten des Salmiaks seine Erklärung findet.

Die Verbindung schmilzt bei 166 bis 168^0, läfst sich in kleinen Mengen bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, verbrennt auf dem Platinblech mit leuchtender rufsender Flamme und Hinterlassung von wenig, leicht zerstörbarer Kohle.

Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, namentlich bei Siedehitze, und krystallisirt aus ihrer Lösung in kleinen hellglänzenden rhombischen Blättchen. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Wasserzusatz dem Anscheine nach wieder unzersetzt abgeschieden. Die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser giebt bei längerem Stehen mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Die alkoholische Mutterlauge von der eben beschriebenen Verbindung gab beim Verdunsten ein Oel, welches mit dem von A abgetropften $\overset{\prime\prime}{O}_{I}$ vereinigt wurde. Hierin schieden sich bei längerem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure Krystalle ab, welche gesammelt, vom Oele getrennt und zu ihrer Reinigung wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Ihre Analyse gab folgende Resultate :

0,2155 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,1980 $ΘΘ_2$ = 0,0540 Θ und 0,0655 $H_2Θ$ = 0,0073 H.

0,2560 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,0165 N.

0,2020 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,4020 AgCl = 0,0994 Cl,

woraus sich die Formel $Θ_9H_{14}Cl_6N_2Θ_4$ ableitet :

Berechnung nach Formel $Θ_9H_{14}Cl_6N_2Θ_4$			Gefunden
$Θ_9$	108	25,3	25,1
H_{14}	14	3,3	3,4
Cl_6	213	49,9	49,2
N_2	28	6,5	6,4
$Θ_4$	64	15,0	—
	427	100,0.	

Die Verbindung entsteht nach folgender Gleichung :

$$3\,(Θ_3H_5N) + 12\,Cl + 4\,H_2Θ = Θ_9H_{14}Cl_6N_2Θ_4 + 5\,HCl + NH_4Cl.$$

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 151 bis 152°; sie krystallisirt in kleinen Nadeln oder Blättchen und gleicht auch in ihren anderen Eigenschaften der vorigen Verbindung.

Das von diesen Krystallen bleibende Oel zeigte selbst bei längerem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure kaum eine Neigung zur Krystallisation und konnte auch nicht durch langsames Verdunsten seiner Lösung in absolutem oder verdünntem Weingeist in Krystallen erhalten werden.

Die im Vacuo getrocknete Substanz gab folgende analytische Resultate :

0,4280 Grm. gaben 0,4465 $ΘΘ_2$ = 0,0122 = 28,5 pC. Θ und 0,1560 $H_2Θ$ = 0,0173 = 4,1 pC. H.

0,4505 Grm. gaben 0,0270 N = 6,0 pC.

0,620 Grm. gaben 0,0375 N = 6,0 pC.

0,3655 Grm. gaben 0,680 AgCl = 0,1682 = 46,0 pC. Cl.

Der Körper ist demnach die Verbindung $Θ_9H_{15}Cl_5N_2Θ_4$, mit geringen Mengen anderer Substitutionsproducte verun-

reinigt. ($C_9H_{15}Cl_5N_2O_4$ verlangt 27,5 pC C; 3,8 pC. H; 45,3 pC. Cl; 7,0 pC. N.)

Einwirkung von Natriumamalgam. — Uebergiefst man das Oel mit Wasser und fügt von Zeit zu Zeit ein Stückchen Natriumamalgam hinzu, so löst sich dieses auf ohne eine bemerkbare Wasserstoffentwickelung. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei stark. Um die weitere Einwirkung der alkalischen Lösung zu verhüten, wurde die Flüssigkeit durch Einstellen in Eis möglichst kalt gehalten und durch Schwefelsäure das Alkali fortwährend abgestumpft. Als bei fernerem Zusatz von Amalgam Wasserstoff entwich, wurde der Procefs unterbrochen. Auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure schied sich eine zähe gelbliche Masse ab, die zur Entfernung von freier Säure und schwefelsaurem Natrium mit Wasser wiederholt gewaschen, dann in absolutem Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung konnte die Verbindung nicht in Krystallen erhalten werden; aus mäfsig verdünntem salzsäurehaltigem Weingeist schieden sich jedoch bei ganz allmäliger Verdunstung weifse federförmige Krystalle ab, die nochmals aus verdünntem Weingeist krystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet zur Analyse angewandt wurden.

Leider standen mir nur 3 bis 4 Decigramme zur Disposition, so dafs ich die N- und Cl-Bestimmung combiniren mufste, indem ich mit *reinem* Natronkalk verbrannte, dessen geringer Chlorgehalt vorher genau bestimmt war und in Abzug gebracht wurde.

I. 0,1430 Grm. Substanz gaben 0,2760 CO_2 = 0,1012 C und 0,0068 H_2O = 0,00075 H.

II. 0,150 Grm. Substanz gaben 0,01575 N und 0,3094 AgCl = 0,0765 Cl.

Die Resultate stimmen mit der Formel $C_9H_{28}Cl_8N_4O_5$:

Berechnung nach Formel $C_9H_{28}Cl_8N_4O_5$			Gefunden	
			I.	II.
C_9	108	19,4	19,3	—
H_{28}	28	5,3	5,3	—
Cl_8	284	51,1	—	50,0
N_4	56	10,1	—	10,5
O_5	80	14,1	—	—
	556	100,0.		

Die Verbindung schmilzt bei 163 bis 164°, sie ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in Weingeist, schwer in Aether.

Wie viel Chlor in ihr als HCl enthalten ist, ob aufser-dem noch substituirtes Chlor darin vorkommt. kann ich nicht angeben, weil mir zu einer solchen Bestimmung das Material mangelte. Die angesäuerte alkoholische Lösung giebt übrigens mit Silbernitrat einen starken Niederschlag.

Die von diesen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 163 bis 164° lag, bleibende Mutterlauge konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sie stellte eine bräunlich-gefärbte harzartige Masse dar, die zur Analyse nicht taugte. Auch der Versuch, sie durch Platinchlorid in ein krystallisirendes Doppelsalz überzuführen, mifslang. Von einer weiteren Untersuchung mufste defshalb wegen Mangels an Material abgesehen werden.

Ein Theil des Oels wurde im Salpeterbade destillirt; in die Vorlage ging eine kleine Quantität eines klaren Destillates über, welches aus mit HCl verunreinigtem Dichlorcyanäthyl bestand. In der Retorte blieb ein dunkelbraun gefärbter Rückstand, welcher beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Er wurde in absolutem Alkohol aufgenommen, wobei eine geringe Menge ungelöst blieb, die sich bei näherer Prüfung als Salmiak auswies. Die dunkelbraune alkoholische Lösung krystallisirte nach zwölf Stunden fast

vollständig. Die abgeschiedenen Krystalle (K) wurden auf einem Filter gesammelt, abermals in Alkohol aufgenommen und durch sehr häufiges Umkrystallisiren in zwei Verbindungen von constantem Schmelzpunkt zerlegt, von denen die eine K, in Alkohol schwerer löslich ist, als die andere K,,.

Die schwerer lösliche Verbindung K,, deren Schmelzpunkt bei 189 bis 191° liegt, gab folgende analytische Resultate :

0,2735 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3790 CO_2 = 0,1034 C und 0,081 H_2O = 0,009 H.

0,2720 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,411 AgCl = 0,1024 Cl.

0,330 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,03375 N,

woraus sich die Formel $C_{18}H_{18}Cl_6N_4O_4$ berechnet :

Berechnung nach Formel $C_{18}H_{18}Cl_6N_4O_4$			Gefunden
C_{18}	216	38,2	37,8
H_{18}	18	3,1	3,3
Cl_6	213	37,4	37,6
N_4	56	10,0	10,2
O_4	64	11,3	—
	567	100,0.	

Die Verbindung ist entstanden aus zwei Molecülen des ölförmigen Körpers durch Austritt von 4 H_2O und 4 HCl.

$$2 (C_9H_{15}Cl_5N_2O_4) - (4 H_2O + 4 HCl) = C_{18}H_{18}Cl_6N_4O_4.$$

Sie ist löslich in Alkohol, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure und wird durch Wasserzusatz aus der Lösung in Salpetersäure wieder abgeschieden; schwerlöslich ist sie in Aether und unlöslich in Wasser. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie, brennt mit rufsender Flamme und hinterläfst eine reichliche, leicht zerstörbare Kohle.

Die andere mit K,, bezeichnete Verbindung schmilzt bei 156 bis 158° und gab folgende analytische Resultate :

0,1960 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2220 CO_2 = 0,0605 C und 0,0770 H_2O = 0,0086 H.

0,1755 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,01425 N.

0,265 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,4400 AgCl = 0,1089 Cl,

woraus sich die Formel $C_{18}H_{26}Cl_8N_4O_7$ ergiebt :

Berechnung nach Formel $C_{18}H_{26}Cl_8N_4O_7$			Gefunden
C_{18}	216	31,1	30,9
H_{26}	26	3,9	3,9
Cl_8	284	40,9	41,1
N_4	56	8,0	8,1
O_7	112	16,1	—
	694	100,0.	

Die Entstehung erklärt die Gleichung :

$$2\,(C_9H_{15}Cl_5N_2O_4) - (2\,HCl + H_2O) = C_{18}H_{26}Cl_8N_4O_7.$$

Die Verbindung krystallisirt in kleinen Nadeln und gleicht in ihren übrigen Eigenschaften der vorigen.

Endlich lieferte die von den vorhin mit K bezeichneten Krystallen abfiltrirte Mutterlauge neben harzartigen Substanzen beim Verdampfen feine Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle leicht in reinem Zustand erhalten werden konnten.

Zur Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2595 Grm. gaben 0,3065 CO_2 = 0,0836 C und 0,0905 H_2O = 0,0101 H.

II. 0,2825 Grm. gaben 0,333 CO_2 = 0,0908 C und 0,100 H_2O = 0,0111 H.

III. 0,2900 Grm. gaben 0,444 AgCl = 0,1106 Cl.

IV. 0,3200 Grm. gaben 0,0294 N.

V. 0,142 Grm. gaben 0,218 AgCl = 0,5393 Cl.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{18}H_{25}Cl_7N_4O_7$:

Berechnung nach Formel $C_{18}H_{25}Cl_7N_4O_7$			Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
C_{18}	216	32,6	32,6	32,2	—	—	—
H_{25}	25	4,0	3,9	3,9	—	—	—
Cl_7	248,5	37,8	—	—	38,0	—	37,9
N_4	56	8,5	—	—	—	9,2	—
O_7	112	17,1	—	—	—	—	—
	657,5	100,0.					

Die Verbindung schmilzt bei 214 bis 215° und entsteht nach der Gleichung :

$$2\,(C_9H_{15}Cl_5N_2O_4) - (3\,HCl + H_2O) = C_{18}H_{25}Cl_7N_4O_7.$$

In ihren Eigenschaften gleicht sie den beiden vorigen Verbindungen.

Die beschriebenen Producte sind nicht die einzigen, welche beim Behandeln des feuchten Cyanäthyls mit Chlorgas im zerstreuten Lichte entstehen, vielmehr bilden sich noch eine Menge anderer Substitute, die wahrscheinlich ähnlich zusammengesetzt sind, deren Isolirung aus den Gemischen wegen der Gleichheit ihrer Eigenschaften und namentlich ihres gleichen Verhaltens gegen Lösungsmittel halber, wenn auch nicht unmöglich, wenigstens ungemeine Schwierigkeiten darbietet. Ich habe mich defshalb darauf beschränkt, die obigen Verbindungen aus den Producten herauszuarbeiten und ihre Zusammensetzung zu fixiren.

Um zu sehen, ob unter Beihülfe des directen Sonnenlichtes andere Producte entständen, habe ich feuchtes Chlor auf Cyanäthyl im directen Sonnenlichte einwirken lassen, bis kein Gas mehr absorbirt wurde. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und nahm eine dunkelbraune Färbung an.

Schon bei längerem Stehen in einem verschlossenen Gefäfse setzten sich aus ihr grofse rhombische Tafeln ab, deren Schmelzpunkt und Analyse sie als Dichlorpropionamid auswies (siehe Analyse II). Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde nun fractionirt destillirt.

Ein verhältnifsmäfsig sehr geringer Theil ging unter 100° über und bestand aus Wasser, Salzsäure und unzersetztem Cyanäthyl.

Ein zweiter ebenfalls nur geringer Theil wurde bei 100 bis 120° aufgefangen und enthielt hauptsächlich Dichlorcyanäthyl.

Der letzte über 120° siedende Theil erstarrte fast vollständig beim Erkalten zu einem Haufwerke von Krystallen, die von einer geringen Menge einer dunkelbraunen, die Augen heftig reizenden Mutterlauge umgeben waren. Die Krystalle wurden von dieser durch Pressen zwischen Fliefspapier getrennt und durch kochendes Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zersetzt.

Der in Wasser unlösliche Theil zu seiner vollständigen Reinigung aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt bildete kleine rhombische Nadeln, welche bei 74° schmolzen und bei ihrer Analyse mit der Formel des Dichlorcyanäthyls übereinstimmende Zahlen lieferten :

0,2545 Grm. gaben 0,2705 CO_2 = 0,0738 = 29,0 pC. C und 0,0655 H_2O = 0,0073 = 2,8 pC. H. ($C_3H_3Cl_2N$ enthält 29,0 pC. C und 2,5 pC. H.)

Der in Wasser lösliche, relativ gröfsere Theil, wie das Dichlorcyanäthyl gereinigt, über Schwefelsäure getrocknet, war Dichlorpropionamid, wofür Schmelzpunkt und Analyse stimmten :

I. 0,1985 Grm. gaben 0,1880 CO_2 = 0,05127 = 25,8 pC. C und 0,070 H_2O = 0,0078 = 3,9 pC. H.

0,1045 Grm. gaben 0,2130 AgCl = 0,0527 = 50,4 pC. Cl.

II. 0,2305 Grm. gaben 0,2210 CO_2 = 0,0603 = 26,2 pC. C und 0,0835 H_2O = 0,0092 = 4,0 pC. H.

0,1735 Grm. gaben 0,3475 AgCl = 0,0859 = 49,5 pC. Cl.

Dichlorpropionamid verlangt 25,3 pC. C; 3,5 pC. H; 50,0 pC. Cl.

Bei ruhigem Stehen des mit feuchtem Chlorgase behandelten, mit HCl geschwängerten Cyanäthyls in einem verschlossenen Gefäfse hatten sich nach Verlauf von einigen Monaten zufällig an der Wand farblose, durchsichtige, aus deutlichen Würfeln bestehende Krystalle gebildet. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, die anhängende Flüssig-

keit durch Pressen zwischen Papier möglichst entfernt und schliefslich über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab :

I. 0,2185 Grm. gaben 0,2190 $ӨO_2$ = 0,0597 Ө und 0,0820 $H_2Θ$ = 0,0091 H.

II. 0,2385 Grm. gaben 0,5160 AgCl = 0,1276 Cl (beim Glühen mit Kalk).

III. 0,3830 Grm. gaben 0,0395 N.

IV. 0,2620 Grm. gaben 0,0268 N.

V. 0,1605 Grm. gaben 0,160 $ӨΘ_2$ = 0,0436 Ө und 0,0640 $H_2Θ$ = 0,0071 H.

Berechnung nach Formel $Ө_9H_{17}Cl_6N_3Θ$			Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
$Ө_9$	108	27,2	27,3	—	—	—	27,2
H_{17}	17	4,2	4,1	—	—	—	4,4
Cl_6	213	53,7	—	53,5	—	—	—
N_3	42	10,6	—	—	10,3	10,2	—
Θ	16	4,3	—	—	—	—	—
	396	100,0.					

Die Hälfte Chlor ist in ihr als Salzsäure enthalten.

0,090 in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst gaben mit Silbernitrat gefällt 0,100 AgCl = 0,0241 = 26,7 pC. Cl. (Rechnung verlangt 27,7 pC. Cl).

Die Verbindung ist demnach $Ө_9H_{14}Cl_3N_3Θ$ + 3 HCl zu schreiben. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether; die Lösung reagirt sauer. Concentrirte Salpetersäure löst sie unter Entwickelung farbloser Gasblasen, ebenso concentrirte Schwefelsäure. Sie verkohlt in einem Glasröhrchen erhitzt ohne zu schmelzen. An der Luft erhitzt verflüchtigt sie sich unter Ausstofsung saurer, ungemein reizender Dämpfe. Leider reichte das vorhandene Material nur zur Feststellung der Formel aus; ob der Verbindung die rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix} Ө_3H_4Cl \\ Ө_3H_4Cl \\ Ө_3H_4Cl \end{matrix}\right\} N_3,\ 3\,HCl + H_2Θ$$

zukommt, sie sich also als ein salzsaures Chlorcyanäthyl mit einem Atom $H_2\Theta$ betrachten läfst, wage ich nicht zu entscheiden. Ich habe die Verbindung nur einmal beobachtet und die Bedingungen ihrer Entstehung nicht ermitteln können.

Der Uebersicht halber stelle ich die beschriebenen Verbindungen nochmals zusammen.

$C_2H_3Cl_2N$ Siedepunkt 104 bis 105° }
$C_2H_3Cl_2N$ Schmelzpunkt 74 bis 75° } Dichlorcyanäthyl.
$C_3H_5Cl_2N\Theta$ Schmelzpunkt 117 bis 118°. Dichlorpropionamid.
$C_3H_6N\Theta$, HCl Schmelzpunkt? Salzsaures Propionamid.
$C_9H_{15}Cl_5N_2\Theta_4$ Schmelzpunkt 166 bis 168°.
$C_9H_{14}Cl_6N_2\Theta_4$ Schmelzpunkt 151 bis 152°.
$C_{18}H_{25}Cl_7N_4\Theta_7$ Schmelzpunkt 214 bis 215°.
$C_{18}H_{26}Cl_8N_4\Theta_7$ Schmelzpunkt 156 bis 158°.
$C_{18}H_{18}Cl_6N_4\Theta_4$ Schmelzpunkt 189 bis 190°.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_4Cl \\ C_3H_4Cl \\ C_3H_4Cl \end{matrix}\right\} N_3,\ 3\,HCl + H_2\Theta\ (?).$$

Versuche zur Ermittelung der beim Kochen von Dichlorcyanäthyl mit Alkalien entstehenden Säure. — Es ist mir nicht gelungen, die beim Kochen von Dichlorcyanäthyl mit Alkalien (Kali, Baryt) entstehende Säure zu ermitteln. Es scheint aus den zahlreichen Analysen von Salzen, die ich angestellt habe, nur hervorzugehen, dafs die Zersetzung des Dichlorcyanäthyls nicht in der vermutheten glatten Weise bis zur Bildung von Glycerinsäure oder einer dieser isomeren Säure verläuft. Hierfür spricht, dafs bei der Einwirkung des Alkali's anfangs eine sehr heftige NH_3-Entwickelung statt hat, dann aber der letzte Rest des Stickstoffs nur sehr langsam in Ammoniak übergeführt wird; dafs ferner anfangs chlorhaltige Säuren entstehen, deren Chlor erst nach langem Kochen in Form von HCl austritt.

Dafs bei der Einwirkung von Alkalien aber aller Stickstoff und alles Chlor aus dem Cyanäthyl in Form von HCl und NH_3 austritt, habe ich durch directe Versuche nachgewiesen, die ich in Folgendem anführen will.

Flüssiges Dichlorcyanäthyl :

0,3620 Grm. wurden in einem zugeschmolzenen Rohre mit Kalilauge bei 100° erhitzt, nach einigen Stunden der Inhalt der erkalteten Röhre schnell in ein Kochfläschchen gespült und in diesem bis zum vollständigen Verjagen des NH_3 gekocht. Aus dem Fläschchen mündete ein Gasleitungsrohr in ein zweites Gefäfs, worin eine abgemessene Menge einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalte enthalten war. Die Menge der gesättigten Schwefelsäure wurde durch Titriren bestimmt. Man erhielt so 0,0395 = 10,9 pC. N. ($\Theta_3H_3Cl_2N$ = 11,3 pC. N.)

Behufs der Chlorbestimmung wurde die auf dieselbe Weise erhaltene Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt.

0,370 Grm. gaben 0,850 AgCl = 0,2103 = 56,8 pC. Cl. ($\Theta_3H_3Cl_2N$ = 57,2 pC. Cl.)

Festes Dichlorcyanäthyl :

0,341 Grm. gaben 0,0373 = 10,9 pC. N.

0,2065 Grm. gaben 0,478 AgCl = 0,1183 = 57,3 pC. Cl.

Zuletzt will ich die Zusammensetzung einiger beim Kochen von flüssigem $\Theta_3H_3Cl_2N$ mit Kali oder Baryt erhaltenen Salze anführen; vielleicht können dieselben bei späteren Untersuchungen benutzt werden.

Kaliumsalze

	I *)	II **)	III ***)	IV †)
Θ	28,1	21,5	27,1	31,8
H	2,9	3,4	3,2	3,6
Cl	16,6	35,0	25,4	—
K	28,5	19,9	22,7	27,4

*) Bei 100° getrocknet.

**) Ueber Schwefelsäure getrocknet; bei 110° 9,6 pC. Wasserverlust.

***) III durch abermaliges Kochen des Salzes II mit Kalihydrat.

†) Das Salz III durch Silberoxyd chlorfrei gemacht.

In diesen Salzen ist *alles* Chlor direct aus der wässerigen Lösung durch Silbernitrat ausfällbar. Die sub II angeführten Zahlen stimmen ungefähr für ein Gemenge von dichlorpropionsaurem Kalium mit wenig chlorpropionsaurem Kalium plus Krystallwasser. ($\Theta_3H_3Cl_2K\Theta_2$ verlangt 20,2 Θ;

1,7 H; 39,0 Cl; 21,7 K. $C_3H_4ClKO_2$ verlangt C 24,7; H 2,7; Cl 24,0; K 26,7.)

Baryumsalze, bei 100° getrocknet :

	I.	II.
C	27,1	26,3
H	2,3	2,5
Ba	43,8	40,3
Cl	Spur	0

Bleisalz aus Baryumsalz I durch Fällung mit essigsaurem Blei, bei 150° getrocknet :

C	7,2
H	5,9
Pb	74,8.

Untersuchungen über die Cyanwasserstoffsäure;

von *Bussy* und *Buignet**).

Bei der Darstellung der Cyanwasserstoffsäure nach Gay-Lussac's Verfahren — durch Zersetzen des Cyanquecksilbers mittelst wässeriger Chlorwasserstoffsäure, Ueberleiten des Productes über Chlorcalcium und Verdichten desselben in einer angemessen kalt gehaltenen Vorlage — erhält man unter den günstigsten Umständen nur zwei Drittheile von der theoretisch zu erwartenden Menge an wasserfreier Cyanwasserstoffsäure; der Rest geht erst bei so hoher Temperatur über, dafs durch die dann sich entwickelnden Wasserdämpfe das Chlorcalcium zum Zerfliefsen gebracht wird. Das Zurückhalten eines Theils der Cyanwasserstoffsäure in der wässerigen Flüssigkeit beruht auf der durch das gebildete

*) Im Auszug aus Compt. rend. LVIII, 788.

Quecksilberchlorid ausgeübten Anziehung; letzterer kann man entgegen wirken, indem man 1 Aeq. Chlorammonium, zur Bildung von Quecksilberchlorid-Chlorammonium, zusetzt, und dann lassen sich 95 pC. von der theoretisch zu erwartenden Ausbeute an wasserfreier Cyanwasserstoffsäure gewinnen.

Bei dem Mischen von Cyanwasserstoffsäure mit Wasser zeigt sich Temperaturerniedrigung. Bei Versuchen, wo die Säure und das Wasser in den unten angegebenen Verhältnissen gemischt wurden (das Gewicht des ganzen Gemisches war immer = 12 Grm.), sank die Temperatur von t^0 auf $t_1{}^0$:

Verhältnifs :	t^0	$t_1{}^0$	$t - t_1{}^0$
1 Aeq. CyH, 1 Aeq. HO	14°	5,5°	8,5°
1 „ „ 1½ „ „	14	5,0	9,0
1 „ „ 2 „ „	14	4,75	9,25
1 „ „ 2½ „ „	14	4,75	9,25
1 „ „ 3 „ „	14	4,25	9,75
1 „ „ 3½ „ „	14	5,75	8,25
1 „ „ 4 „ „	14	6,25	7,75.

Die stärkste Temperaturerniedrigung findet also statt für die Mischung von 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure mit 3 Aeq. Wasser, d. i. bei der Mischung gleicher Gewichte beider Flüssigkeiten.

Diese Temperaturerniedrigung findet nicht etwa statt unter Volumvergröfserung der Flüssigkeit, sondern im Gegentheil unter beträchtlicher Volumverminderung. Die bei der Mischung eintretende Volumverminderung beträgt, wenn die Summe der Volume beider Flüssigkeiten vor der Mischung = 100 gesetzt wird, bei der Mischung

von 1 Aeq. CyH und 1 Aeq. HO	3,28 pC.
„ 1 „ „ „ 1½ „ „	5,41 „
„ 1 „ „ „ 2 „ „	6,03 „
„ 1 „ „ „ 2½ „ „	6,11 „
„ 1 „ „ „ 3 „ „	6,23 „
„ 1 „ „ „ 3½ „ „	5,35 „
„ 1 „ „ „ 4 „ „	4,68 „

Das Mischungsverhältnifs, für welches das Maximum der Contraction eintritt, ist also auch das, bei welchem das Maximum der Temperaturerniedrigung statt hat: 1 Aeq. wasserfreie Cyanwasserstoffsäure auf 3 Aeq. Wasser.

Ueber einige Derivate des Diphenyls;

von *Rudolph Fittig.*

Zweite Abhandlung.

Sowohl diejenigen Zersetzungsproducte des Phenyls, welche ich in einer früheren Abhandlung *) beschrieb, als auch diejenigen, über welche ich im Nachfolgenden Mittheilungen machen werde, zeigen deutlich, dafs dieser Kohlenwasserstoff weder das isolirte Radical der Phenylverbindungen ist, noch zu diesen in einer einfachen Relation steht. Durch die innige Aneinanderlagerung der beiden gleichen Atomcomplexe C_6H_5 ist eine Verbindung entstanden, welche vollständig aus der Phenylgruppe herausgetreten ist und zu einer ganz anderen chemischen Gruppe gehört. Es erscheint mir defshalb zweckmäfsig, den Namen „Phenyl" in Rücksicht auf Zusammensetzung und Bildung in „Diphenyl" umzuändern, um so dem sonst unvermeidlichen Uebelstande zu entgehen, den Derivaten desselben gleiche Benennung mit den vom Benzol und Phenol abgeleiteten Verbindungen geben und in die Nomenclatur der aromatischen Verbindungen noch gröfsere Verwirrung bringen zu müssen, als jetzt schon vorhanden ist.

Darstellung und Eigenschaften des Diphenyls. — Bei der Bereitung gröfserer Quantitäten von Diphenyl erwies sich die Methode, welche ich früher **) beschrieb, zu zeitraubend und unbequem. Ich habe defshalb das Verfahren auf mannigfaltige Weise modificirt und schliefslich gefunden, dafs man den Kohlenwasserstoff am Einfachsten und in beliebig grofser Quantität rein erhält, wenn man auf folgende Weise operirt.

---

*) Diese Annalen CXXIV, 275.

**) Diese Annalen CXXI, 361.

Gleiche Molecule Brom und Benzol werden in einer Retorte gemischt und diese, um die Bromwasserstoffsäure wieder zu gewinnen, mit einer Wasser enthaltenden Vorlage verbunden. Anfangs, besonders beim Eingiefsen des Broms in das Benzol, ist es gut, die Retorte mit kaltem Wasser zu umgeben. Nach einigen Stunden entfernt man das Kühlwasser und läfst Retorte und Vorlage längere Zeit im zerstreuten Tageslicht stehen. Im directen Sonnenlicht wird die Einwirkung des Broms beschleunigt, aber man erhält eine geringere Ausbeute an Monobrombenzol, weil sich dann in der Flüssigkeit und zumal im Hals der Retorte viele lange nadelförmige Krystalle bilden, welche wahrscheinlich das von Mitscherlich entdeckte $C_6H_6Br_6$ sind, deren Bildung im zerstreuten Lichte nicht oder doch nur spurenweise stattfindet. Es gelingt nicht auf diese Weise, selbst bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Benzol, alles Brom zu binden. Als ich ein solches Gemisch zwei Monate stehen liefs, hatte die Einwirkung vollständig aufgehört, es entwickelte sich keine Bromwasserstoffsäure mehr, aber trotzdem war es noch von freiem Brom gefärbt. Ich liefs defshalb in der Regel nur so lange stehen, bis nach der Entfernung der Vorlage keine Nebel von Bromwasserstoffsäure mehr auftraten, wozu je nach der Temperatur 8 bis 14 Tage erforderlich sind. Dann wird der Retorteninhalt in die Vorlage destillirt, das Ganze mit Natronlauge bis zur Entfärbung geschüttelt, die wässerige Flüssigkeit entfernt, das Oel mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und rectificirt. Wenn das angewandte Benzol völlig rein war, geht bis 160° die ganze Flüssigkeit über; sonst unterbricht man bei dieser Temperatur die Destillation und bringt ohne Weiteres dieses Destillat, welches nur aus Benzol und Monobrombenzol besteht, in einer Retorte mit überschüssigem, in dünne Blättchen zerschnittenem Natrium zusammen und läfst die Retorte 24 Stunden

in kaltem Wasser stehen. Hierauf wird abdestillirt, so lange noch etwas übergeht. Durch einmalige Fractionirung läfst sich das Destillat leicht in Benzol und reines, sofort erstarrendes Diphenyl zerlegen. Das Benzol dient hier statt des früher angewandten wasserfreien Aethers als Verdünnungsmittel.

Bei dieser Darstellungsmethode hat man besonders darauf zu achten, dafs das Gemisch von Benzol und Brombenzol vor der Behandlung mit Natrium vollständig entwässert und frei von Bromwasserstoffsäure ist. Ich habe wiederholt gefunden, dafs geringe Mengen von Wasser die Ausbeute an Diphenyl wesentlich beeinträchtigen, indem sich offenbar das freiwerdende C_6H_5 mit dem vom Wasser stammenden Wasserstoff wieder zu Benzol vereinigt.

Das freie Diphenyl verbindet sich mit Wasserstoff im status nascendi freilich nicht. Ich habe die alkoholische Lösung desselben lange Zeit mit Natriumamalgam behandelt, ohne dafs auch nur eine Spur von Benzol entstand, aber es läfst sich nicht verkennen, dafs bei der Bildung des Diphenyls diese Vereinigung viel leichter vor sich gehen kann. Wie Tollens und ich vor Kurzem zeigten, entsteht, wenn zugleich ein anderes Alkoholradical im status nascendi vorhanden ist, ebenfalls kein Diphenyl, sondern das Radical C_6H_5 verbindet sich im Momente des Freiwerdens mit diesem. Die Entstehung von Benzol ist diesem Processe vollständig analog. Das freiwerdende Radical C_6H_5, welches für sich nicht existiren kann, hat sehr wahrscheinlich gröfsere Neigung, sich mit einem Atom Wasserstoff, als mit einem zweiten Atom C_6H_5 zu vereinigen, und es mufs defshalb bei Gegenwart von Wasser Benzol regenerirt werden.

Darin scheint mir der Grund zu liegen, dafs Riche bei der Einwirkung von Natrium auf das aus Phenol mit Bromphosphor erhaltene Product, welches ohne Zweifel identisch

mit Monobrombenzol ist, kein Diphenyl, sondern nur Benzol erhielt und dafs auch Church*) bei der Wiederholung meiner Versuche neben Diphenyl beträchtliche Mengen von Benzol fand. Bei einem Processe, der so glatt und ohne dafs sonstige Nebenproducte auftreten vor sich geht, wie die Bildung des Diphenyls, möchte die Entstehung von Benzol schwer anders zu erklären sein.

Bei meinen früheren Versuchen hatte ich nur kleine Mengen von Diphenyl zu meiner Disposition und ich konnte defshalb den Siedepunkt desselben nicht hinreichend genau bestimmen. Meine frühere Angabe 245° ist zwar seitdem von Church bestätigt worden, aber trotzdem ist sie nicht ganz richtig. Das reine Diphenyl siedet constant zwischen 239 und 240°.

Dibromdiphenyl $C_{12}H_8Br_2$. — Brom wirkt sehr energisch unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure auf das Diphenyl ein. Mäfsigt man die Reaction dadurch, dafs man überschüssiges Brom mit Diphenyl unter Wasser zusammenreibt, so erhält man eine teigige Masse, welche nach der Entfernung des überschüssigen Broms durch Waschen mit Natronlauge fest wird und nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol vollkommen rein ist.

0,3355 Grm. Substanz gaben 0,570 Kohlensäure = 0,15555 C und 0,088 Wasser = 0,009778 H.

0,1953 Grm. Substanz gaben 0,2331 Bromsilber = 0,099192 Br.

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	46,16	46,36
H_8	8	2,57	2,91
Br_2	160	51,27	50,80
	312	100,00.	

*) Diese Annalen CXXVIII, 220.

Das Dibromdiphenyl krystallisirt aus Benzol in ziemlich grofsen farblosen, concentrisch vereinigten Prismen, welche mit einem prachtvollen Glanze und starkem Lichtbrechungsvermögen begabt sind. Es ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwerlöslich in siedendem, leicht in Benzol. Es schmilzt bei 164° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die unter 150° abgekühlt werden kann, bevor sie wieder erstarrt. In höherer Temperatur läfst es sich ohne Zersetzung destilliren.

Das Dibromdiphenyl kann als das Bromür des im Benzidin enthaltenen zweiatomigen Radicals $C_{12}H_8$ betrachtet werden. Ich hoffte daraus einen Diphenylalkohol $C_{12}H_{10}O_2$ zu erhalten, der vielleicht identisch mit der Verbindung sein konnte, welche Griefs *) vor Kurzem durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das salpetersaure Benzidin und Zersetzung der dabei entstehenden Verbindung $C_{12}H_6N_4$, $2NHO_3$ mit kochendem Wasser erhielt, aber alle meine Versuche scheiterten an der grofsen Beständigkeit der Bromverbindung. Ich habe dieselbe zwei Tage lang mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung und vier Tage lang mit einer Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol gekocht, ohne dafs sich weder in dem einen, noch in dem anderen Falle auch nur eine nachweisbare Spur von Bromkalium gebildet hatte.

Ein Versuch, aus dieser Bromverbindung den zweiatomigen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_8$, der möglicher Weise identisch mit dem Chrysen sein konnte, zu isoliren, blieb ebenfalls erfolglos, da auch metallisches Natrium nicht im Stande ist, das Band zu lösen, mit dem das Brom gebunden ist. Ich habe die Lösung des Dibromdiphenyls in Benzol mit metallischem Natrium einen halben Tag lang am umgekehrten Liebig'schen Kühler im Sieden erhalten, aber das Natrium ver-

---

*) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1862, 449.

änderte sich nicht. Als ich darauf die trockene Bromverbindung über metallischem Natrium destillirte, schien es, als ob bei der Siedetemperatur der Verbindung Einwirkung stattfand; es verkohlte ein Theil, der bei weitem gröfsere aber verflüchtigte sich und erstarrte im Halse des Destillationsgefäfses. Bei näherer Untersuchung erwies sich diefs indefs als unverändertes Dibromdiphenyl, dem keine Spur eines anderen Körpers beigemengt war.

Nach den bisherigen Untersuchungen scheint übrigens das Chrysen nicht das diesen Verbindungen zu Grunde liegende Radical zu sein, denn es verbindet sich nach Laurent nicht direct mit Brom, sondern unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, und liefert auch mit Salpetersäure kein Dinitrodiphenyl, sondern ein Substitutionsproduct.

Dibromdinitrodiphenyl $\Theta_{12}H_6Br_2(N\Theta_2)_2$. — Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das Dibromdiphenyl nicht ein, bei gelindem Erwärmen löst es sich aber darin unter ziemlich starker Reaction und nach wenigen Augenblicken erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem aus sehr feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Nach dem Waschen mit Wasser wurden sie aus heifsem Benzol umkrystallisirt.

0,2493 Grm. Substanz gaben 0,2345 Bromsilber = 0,0998 Grm. = 40,03 pC. Br.

0,1342 Grm. Substanz gaben 8,6 CC. Stickgas bei 14° und 752,1^{mm} Druck = 0,010 = 7,45 pC. N.

Die Formel $\Theta_{12}H_6Br_2(N\Theta_2)_2$ verlangt 39,80 pC. Br und 7,0 pC. N.

Das Dibromdinitrodiphenyl ist in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol, selbst in siedendem, sehr schwer, leichter in heifsem Benzol löslich und krystallisirt besonders aus der letzteren Lösung in prachtvollen zolllangen, schwach gelblich gefärbten, haarfeinen Nadeln. Es gleicht im Aeufseren sehr dem Dinitrodiphenyl und ist nicht unzersetzt flüchtig.

Dibromdiamidodiphenyl, Brombenzidin $G_{12}H_{10}Br_2N_2$. — Diese Base läfst sich nicht durch Reduction der Nitroverbindung mit Schwefelammonium darstellen. Man erhält nach dieser Methode nur braune, harzige, in Salzsäure unlösliche Producte. Behandelt man die Nitroverbindung aber mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so löst sie sich nach längerem Erhitzen vollständig; verdünnt man darauf mit Wasser und filtrirt, so scheiden sich aus dem farblosen Filtrat nach einiger Zeit harte warzenförmige Krystallgruppen aus, die eine Verbindung des salzsauren Salzes der Base mit Chlorzinn sind. Durch Umkrystallisiren läfst sich diese Verbindung nicht reinigen, da sie durch Wasser zersetzt wird und auch nach dem Lösen in Salzsäure sich nicht unverändert, sondern gemengt mit dem zinnfreien salzsauren Salze abscheidet. Löst man in verdünnter Salzsäure und setzt zu der heifsen Flüssigkeit concentrirte Salzsäure, so scheiden sich fast nur nadelförmige Krystalle des reinen salzsauren Salzes ab.

Die freie Base läfst sich aus der Zinnverbindung am Leichtesten durch Erwärmen mit verdünntem Ammoniak erhalten. Sie scheidet sich in der Hitze als ein schwach gelb gefärbtes Oel ab, welches beim Erkalten zu einer amorphen klebrigen Masse erstarrt. Durch Lösen in Alkohol wird sie von dem gleichzeitig abgeschiedenen Zinnoxydulhydrat getrennt. Die anfangs fast völlig farblose alkoholische Lösung färbt sich nach wenig Augenblicken an der Luft erst gelb und dann braun, und nach einiger Zeit scheidet sich die Base in braunen Krystallen ab. Es ist mir durch wiederholtes Umkrystallisiren, durch Ueberführung in das salzsaure Salz und Wiederabscheidung mit Ammoniak nicht gelungen, sie ganz farblos zu erhalten, weil die mit Thierkohle entfärbte Lösung sich regelmäfsig beim Erkalten wieder färbte.

0,2968 Grm. Substanz gaben 0,3208 Bromsilber = 0,137 Br.

0,2814 Grm. Substanz gaben 0,4361 Kohlensäure = 0,11894 Θ und 0,0801 Wasser = 0,0089 H.

	Berechnet		Gefunden
$Θ_{12}$	144	42,11	42,26
H_{10}	10	2,92	3,16
Br_2	160	46,78	46,16
N_2	28	8,19	—
	342	100,00.	

Das Dibrombenzidin krystallisirt aus Alkohol in kleinen harten, zu halbkugelförmigen Aggregaten vereinigten Krystallen, die im Aeufseren grofse Aehnlichkeit mit Candiszucker haben. Es ist in Wasser vollständig unlöslich, schmilzt bei 89° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Abscheidung von vieler Kohle. Vom Benzidin unterscheidet es sich wesentlich durch seine weit geringeren basischen Eigenschaften. Es löst sich leicht beim Erwärmen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, aber beim Erkalten scheidet es sich zum Theil unverändert wieder ab.

Das reine salzsaure Salz erhält man in farblosen kleinen Prismen, wenn man zu der heifsen Lösung der Base in verdünnter Salzsäure concentrirte Säure setzt. Beim Lösen in Wasser erleidet es theilweise Zersetzung, unter Abscheidung der freien Base; auch beim Liegen an trockener Luft scheint es allmälig etwas Salzsäure zu verlieren.

Es gaben nämlich 0,2731 Grm. Substanz 0,1801 Chlorsilber, entsprechend 16,77 pC. Salzsäure, während die Formel $Θ_{12}H_{10}Br_2N_2$, 2 HCl 17,59 pC. Salzsäure verlangt.

Die Lösung des salzsauren Salzes in verdünnter Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen braunen voluminösen Niederschlag, der sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen läfst. Ammoniak fällt aus der salzsauren Lösung die Base in Form eines rein weifsen amorphen Niederschlags.

Das schwefelsaure Salz des Dibrombenzidins ist in Wasser löslich; wenigstens entsteht in der Lösung des salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure kein Niederschlag.

Disulfodiphenylsäure $\mathrm{C_{12}H_{10}S_2O_6}$. — Das Diphenyl löst sich beim Eintragen in erwärmte concentrirte englische Schwefelsäure leicht auf, unter Bildung dieser Säure. Beim Erkalten erstarrt die bräunlich gefärbte Flüssigkeit zu einem aus kleinen, sehr feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei, der im offenen Gefäfs nach kurzer Zeit durch Anziehung von Wasser aus der Luft wieder zerfliefst. Von der überschüssigen Schwefelsäure kann die Sulfosäure nicht auf die gewöhnliche Weise getrennt werden, weil sie merkwürdigerweise sich mit allen Basen, deren schwefelsaure Salze in Wasser unlöslich sind, ebenfalls zu völlig unlöslichen Salzen vereinigt. Durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Blei erhält man selbst bei Anwendung grofser Mengen von Wasser kaum Spuren gelöster Salze. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir, durch Darstellung des Kalisalzes eine vortreffliche Reinigungsmethode der Säure aufzufinden. Wenn die mit ziemlich vielem Wasser verdünnte Lösung des Diphenyls in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme mit kohlensaurem Kali neutralisirt wird, so scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen ab, welche aus dem Kalisalz der Sulfosäure bestehen, verunreinigt mit einer nur kleinen Menge von schwefelsaurem Kali. Da das erstere Salz in kaltem Wasser schwerer löslich ist, als das schwefelsaure Kali, läfst es sich durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren sehr leicht rein erhalten. Es krystallisirt in farblosen und vollständig durchsichtigen zolllangen ziemlich dicken Säulen, häufig in Zwillingen mit einspringenden Winkeln. In trockener Luft verwittert es rasch. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, unlöslich in Alkohol.

Sehr auffällig ist die Beständigkeit dieses Salzes in höherer Temperatur, die so grofs ist, dafs man es bei oberflächlicher Prüfung kaum für das Salz einer organischen Säure hält. Beim Erhitzen im Porcellantiegel beginnt es erst sich langsam zu schwärzen, wenn derselbe vollständig rothglühend ist, und bei der Elementaranalyse findet erst dann eine regelmäfsige Entwickelung von Kohlensäure statt, wenn das ganze Rohr glüht und das chromsaure Blei zu schmelzen beginnt, ein Umstand, der die Analyse auf ganz ungewöhnliche Weise erschwert.

0,2277 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0247 = 10,85 pC. Wasser.

Die Formel $\bar{C}_{12}H_8Ka_2\bar{S}_2\Theta_6 + 2^1/_2 H_2\Theta$ verlangt 10,35 pC. Wasser.

I. 0,2662 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,357 Kohlensäure = 0,09736 $\bar{C}$ und 0,056 Wasser = 0,00622 H.

0,2867 Grm. gaben 0,1278 schwefelsaures Kali = 0,05729 Ka.

0,2496 Grm. mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,2931 schwefelsauren Baryt = 0,04025 S.

II. 0,1968 Grm. gaben 0,0878 schwefelsaures Kali = 0,0394 Ka.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
$\bar{C}_{12}$	144	36,92	36,58	—
H_8	8	2,05	2,22	—
Ka_2	78	20,00	19,98	20,02
$\bar{S}_2$	64	16,41	16,13	—
Θ_6	96	24,62	—	—
	390	100,00.		

Bisweilen wurde ohne irgend eine Abänderung in der Darstellungsmethode ein Kalisalz erhalten, welches im Aeufseren sehr verschieden von dem eben beschriebenen war. Es krystallisirte in grofsen, wasserklaren, stark glänzenden Tafeln, die an zwei Seiten abgerundet waren und in ihrer Form die gröfste Aehnlichkeit mit Hechtschuppen zeigten. Da diese Krystalle durch einfaches Umkrystallisiren aus Wasser nicht in jene säulenförmigen verwandelt werden konnten, hielt ich

sie anfänglich für ein anderes Salz, aber ich konnte weder in der Zusammensetzung noch im chemischen Verhalten Verschiedenheiten wahrnehmen, und als ich aus diesem Salze das Bleisalz darstellte, dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegte und die freie Säure wieder mit kohlensaurem Kali neutralisirte, erhielt ich wieder die characteristischen Säulen.

0,2567 Grm. der tafelförmigen Krystalle, die zwei Tage an der Luft gelegen hatten und wahrscheinlich etwas verwittert waren, verloren bei 100° 0,0238 = 9,27 pC. Wasser.

Die Formel $C_{12}H_8Ka_2S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$ verlangt 10,35 pC.

Die Formel $C_{12}H_8Ka_2S_2O_6 + 2 H_2O$ verlangt 8,45 pC.

0,2329 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,1035 schwefelsaures Kali = 0,0464 = 19,92 pC. Ka.

Die Formel $C_{12}H_8Ka_2S_2O_6$ erfordert 20,00 pC. Ka.

Mehrere Versuche, ein saures Kalisalz darzustellen, waren vergeblich. Als die Lösung der freien Säure zur Hälfte mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt und dann die andere Hälfte hinzugefügt wurde, krystallisirte nach dem Verdunsten nur neutrales Salz. Aus einer Lösung des Kalisalzes in einem grofsen Ueberschufs der freien Säure schied sich freilich beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure erst nachdem die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen eingeengt war ein in grofsen Rhomboëdern krystallisirendes Salz ab, aber dieses war ebenfalls neutrales Salz und unterschied sich von dem oben beschriebenen nur dadurch, dafs es nur 2 Molecule Krystallwasser enthielt.

0,2377 Grm. verloren 0.0203 = 8,56 pC. Wasser.

0,2174 Grm. gaben 0,0947 schwefelsaures Kali = 0,04245 = 19,62 pC. Ka.

Das *Barytsalz* wurde aus dem Kalisalze durch Fällung mit Chlorbaryum dargestellt. Die siedend heifse Lösung des Kalisalzes giebt mit Chlorbaryum einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser und Mineralsäuren fast so unlöslich wie der schwefelsaure Baryt ist und auf dem Filtrum mit siedendem Wasser ausgewaschen werden kann.

Dasselbe Salz fällt auch aus der Lösung der freien Säure, selbst wenn diese vorher mit viel Salzsäure versetzt ist, auf Zusatz von Chlorbaryum sofort aus. Es steht in seiner Beständigkeit dem Kalisalze nicht nach und zersetzt sich ebenfalls erst, wenn es einige Zeit einer starken Rothglühhitze ausgesetzt ist.

I. 0,405 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,4669 Kohlensäure = 0,12734 Ɵ und 0,080 Wasser = 0,00889 H.

0,4547 Grm. gaben 0,2365 schwefelsauren Baryt = 0,13906 Ba.

II. 0,2208 Grm. gaben 0,1142 schwefelsauren Baryt = 0,06715 Ba.

III. 0,3821 Grm. gaben 0,1991 schwefelsauren Baryt = 0,11707 Ba.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
$Ɵ_{12}$	144	32,07	31,43	—	—
H_8	8	1,79	2,19	—	—
Ba_2	137	30,51	30,58	30,41	30,64
S_2	64	14,25	—	—	—
$Θ_6$	96	21,38	—	—	—
	449	100,00.			

Das *Kalksalz* wurde auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt. In der kalten Lösung des Kalisalzes entsteht indefs auf Zusatz von Chlorcalcium kein Niederschlag, selbst nicht nach längerem Stehen. Erwärmt man aber die mit Chlorcalcium vermischte Lösung oder setzt man zu der siedend heifsen Lösung Chlorcalcium, so entsteht sogleich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der in kaltem wie in siedendem Wasser sehr wenig löslich ist und wie das Barytsalz auf dem Filtrum mit siedendem Wasser ausgewaschen werden kann. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist so characteristisch, dafs es sich sehr gut zur Nachweisung kleiner Mengen von Disulfodiphenylsäure eignet.

0,2894 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1116 schwefelsauren Kalk = 0,032823 Grm. = 11,34 pC. Ca.

Die Formel $C_{12}H_8Ca_2S_2Θ_6$ verlangt 11,36 pC. Ca.

Das *Silbersalz* krystallisirt, wenn man die heifs gesättigte Lösung des Kalisalzes mit Silberlösung versetzt, beim Erkalten in kleinen farblosen Blättchen. Es ist in kaltem Wasser leichter löslich, als das Kalisalz, und läfst sich nicht gut durch Umkrystallisiren reinigen, weil es in heifsem Wasser kaum mehr als in kaltem löslich ist.

Das *Bleisalz* ist ein schwerer krystallinischer Niederschlag, der auf Zusatz von salpetersaurem Blei zu der Lösung des Kalisalzes entsteht. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren.

Die übrigen Metallsalze sind fast sämmtlich in Wasser leichter löslich, als das Kalisalz; wenigstens werden in der kalten concentrirten Lösung des letzteren durch Eisen-, Zink-, Kobalt-, Kupfer- und Quecksilbersalze keine Niederschläge erzeugt.

In der Löslichkeit ihrer Salze zeigt demnach die Disulfodiphenylsäure eine so grofse Aehnlichkeit mit der Schwefelsäure, dafs es sehr schwierig ist, eine Verunreinigung derselben mit schwefelsauren Salzen zu erkennen. Am Besten gelingt diefs bei den löslichen Salzen mit einer überschüssige Essigsäure enthaltenden Bleizuckerlösung, durch welche die Lösung der disulfodiphenylsauren Salze nicht gefällt wird.

Die *freie Disulfodiphenylsäure* wurde durch Zersetzung des in Wasser suspendirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Ihre wässerige Lösung läfst sich ohne Zersetzung im Wasserbade zu einem farblosen syrupdicken Liquidum verdunsten, welches über Schwefelsäure zu langen farblosen prismatischen Krystallen erstarrt. Diese schmelzen bei 72°,5 und können bis über 200° erhitzt werden, ohne sich zu schwärzen oder sonstige Veränderung zu erleiden. In höherer Temperatur findet vollständige Zersetzung statt. Es scheidet sich eine grofse Menge Kohle ab und man erhält nur eine sehr geringe Quantität eines flüchtigen weifsen Körpers, der Diphenyl zu sein scheint. In Wasser ist die

freie Säure in jedem Verhältnifs löslich; an der Luft zerfliefst sie zu einer sehr sauren, der concentrirten Schwefelsäure täuschend ähnlichen Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung der Disulfodiphenylsäure und ihrer Salze, sowie ihre Entstehung aus dem Diphenyl nach der Gleichung :

$$\mathrm{C_{12}H_{10} + 2\,SH_2O_4 = C_{12}H_{10}S_2O_6 + 2\,H_2O}$$

zeigen, dafs sie eine zweibasische Säure ist, wenngleich es nicht gelang, saure Salze derselben darzustellen. Sie enthält offenbar das zweiatomige Radical des Benzidins $\mathrm{C_{12}H_8}$ und ist der Disulfometholsäure völlig analog zusammengesetzt. Ihre rationelle Formel ist $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{''}{C}_{12}H_8}\\ \mathrm{\overset{''}{S}O_2}\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{''}{S}O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}\end{matrix}\right.$ und sie steht zu der Säure $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{''}{C}_{12}H_8}\\ \mathrm{\overset{''}{S}O_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{''}{S}O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}\end{matrix}\right.$, welche ich vor Kurzem *) durch Zersetzung des Phenyläthers mit concentrirter Schwefelsäure erhielt, in demselben Verhältnifs, wie die Sulfobenzolsäure $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{'}{C}_6H_5}\\ \mathrm{\overset{''}{S}O_2}\end{matrix}\right\}\\ \left.\mathrm{H}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right.$ zur Phenylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{'}{C}_6H_5}\\ \mathrm{\overset{''}{S}O_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\\ \left.\mathrm{H}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right.$. Beide Säuren unterscheiden sich durch die auffallend grofse Beständigkeit ihrer Salze und durch die Schwerlöslichkeit ihrer Barytsalze von fast allen anderen organischen Sulfosäuren.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, das Diphenyl durch Oxydation in eine Säure zu verwandeln. Concentrirte Salpetersäure wirkt, wenn man auch lange Zeit damit kocht, nur nitrirend, aber nicht oxydirend. Der Einwirkung verdünnter Salpetersäure oder eines Gemisches von chromsaurem Kali und Schwefelsäure setzen die Eigenschaften des Di-

---

*) Diese Annalen CXXV, 328.

phenyls grofse Hindernisse entgegen. Es ist nämlich trotz seines hohen Siedepunktes so aufserordentlich leicht mit den Wasserdämpfen flüchtig, dafs, wenn man das Kochen am umgekehrten Liebig'schen Kühler vornimmt, nach wenigen Minuten fast die ganze Menge von Diphenyl im Rohr des Kühlers erstarrt ist. Durch mehrtägiges Erhitzen mit einem Gemisch von 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 2 Theilen Wasser in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade wird das Diphenyl nicht verändert.

Laboratorium in Göttingen, 2. Juni 1864.

Ueber die quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Wassern;

von *C. Weltzien.*

Wegen einer zu errichtenden Wasserleitung wurde ich veranlafst, eine Reihe von Wasseranalysen der Brunnen der Stadt Carlsruhe und ihrer Umgebungen vorzunehmen oder durch meine Assistenten ausführen zu lassen.

In den Brunnen der Stadt, welche vom Horizontalwasser gespeist werden, findet sich eine bedeutende Quantität von Nitraten. Bei den Bestimmungen derselben nach den bisher üblichen Methoden erhielt ich keine guten, übereinstimmenden Resultate, und so kam ich schliefslich zur Anwendung eines Verfahrens, welches sehr genaue Werthe giebt. Dieses besteht in der Bestimmung der Salpetersäure als Stickgas.

Das zu untersuchende Wasser wird eingedampft, durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat das Calcium und Magnesium als Carbonate gefällt und die vorhandenen Calcium- und Magnesiumnitrate in Natriumnitrat übergeführt.

Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und mit fein vertheiltem Kupfer, aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas reducirtem, gemengt. Dieses Gemenge wird in einer etwas langen Verbrennungsröhre nach der bekannten Methode der gasförmigen Stickstoffbestimmung erhitzt, nachdem alle atmosphärische Luft durch Kohlensäure vorher verdrängt ist.

Zur Prüfung dieser Methode wurden folgende Versuche mit Natriumnitrat ausgeführt *).

0,6015 Grm. $NaNO^3$ gaben 88 CC. Stickgas bei 14° und 755 MM. Diese entsprechen 81,8 CC. bei 0° und 760 MM. und demnach = 0,1027 Grm. = *17,05 pC. N.*

0,5405 Grm. $NaNO^3$ gaben 79 CC. Stickgas bei 17° und 753 MM. Diese entsprechen 72,2 CC. bei 0° und 760 MM. und demnach = 0,0907 Grm. = *16,70 pC. N.*

Der Natronsalpeter enthält 16,47 pC. N.

Von den zur Analyse verwendeten Wassern stammten :

Nr. 1 bis 5 von den Brunnen im Hofe des Polytechnikums.

Nr. 6 von dem Brunnen in dem Hofe meines Hauses.

Nr. 1 Brunnen vor dem alten Laboratorium.

Nr. 2 Brunnen an dem westlichen Eingange des Polytechnikums (gegenüber der Brauerei von Höpfner).

Nr. 3 Brunnen vor dem mineralogischen Cabinet.

Nr. 4 Brunnen vor der Wohnung des Secretärs der Anstalt.

Nr. 5 Brunnen vor dem neuen Laboratorium.

Nr. 6 Brunnen aus dem Hause, Carlsstrafse Nr. 47.

Die mit diesen Wassern erhaltenen Resultate waren folgende :

Nr. 1 a) 4 Liter Wasser gaben 100,5 CC. N bei 16° und 751 MM. Diese entsprechen 92,1 CC. bei 0° und 760 MM. =

*) Die in dieser Untersuchung angestellten Analysen wurden durch meine Assistenten, die Herren Birnbaum, Engler und Walther ausgeführt.

0,1157 Grm. N = 0,380 Grm. Nitrodioxyl *), also in 1 Liter *0,095 Grm.* $N\Theta^2$.

b) 5 Liter Wasser gaben 122 CC. N bei 10° und 755 MM. Diese entsprechen 115,5 CC. bei 0° und 760 MM. = 0,1415 Grm. N = 0,4647 Grm. Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,093 Grm.* $N\Theta^2$.

c) 4 Liter Wasser gaben 100,5 CC. N bei 13° und 757 MM. Diese entsprechen 94,2 CC. bei 0° und 760 MM. = 0,1183 Grm. N = 0,388 Grm. Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,097* $N\Theta^2$.

Nr. 2 a) 4 Liter Wasser gaben 225 CC. N bei 15° und 751 MM. Diese entsprechen 207,17 CC. bei 0° und 760 MM. = 0,2602 Grm. N = 0,855 Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,214 Grm.* $N\Theta^2$.

b) $2^1/_2$ Liter Wasser gaben 132 CC. N bei 19° und 752 MM. Diese entsprechen 119,44 CC. N bei 0° und 760 MM. = 0,1501 Grm. N = 0,4932 Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,197 Grm.* $N\Theta^2$.

Nr. 3 a) $2^1/_2$ Liter Wasser gaben 137 CC. N bei 16° und 750 MM. Diese entsprechen 125,4 CC. N bei 0° und 760 MM. = 0,1575 Grm. N = 0,517 Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,207 Grm.* NO^2.

b) 3 Liter Wasser gaben 162 CC. N bei 15° und 752 MM. Diese entsprechen 149,38 CC. N bei 0° und 760 MM. = 0,1876 Grm. N = 0,6167 Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,206 Grm.* $N\Theta^2$.

c) $2^1/_2$ Liter Wasser gaben 134,5 CC. N bei 16° und 753 MM. Diese entsprechen 123,7 CC. N bei 0° und 760 MM. = 0,1554 Grm. N = 0,5106 Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,204 Grm.* $N\Theta^2$.

---

*) Da ich der Meinung bin, dafs es viel zweckmäfsiger wäre, wenn man bei Mineral- und Wasseranalysen die gefundenen Mengen von Metall und Säureradical, statt der Metalloxyde und hypothetischen wasserfreien Säuren, angiebt, so führe ich hier das Nitrodioxyl ($N\Theta^2$) als das Radical der Salpetersäure auf. Das Nitroxyl ($N\Theta$) wäre das Radical der salpetrigen Säure. Ausführlicher spreche ich mich über diese Art der Zusammenstellung der Analysen in einer kleinen, demnächst erscheinenden Schrift: „Systematische Uebersicht der Silicate" aus.

Nr. 4. 2 Liter Wasser gaben 83 CC. N bei 19° und 751 MM. Diese entsprechen 75 CC. N bei 0° und 760 MM. = 0,0942 Grm. N = 0,3095 Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,155 Grm.* NO^2.

Nr. 5. 8 Liter Wasser gaben 84 CC. N bei 18° und 752 MM. Diese entsprechen 76,32 CC. N bei 0° und 760 MM. = 0,0959 Grm. N = 0,315 Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,105 Grm.* $N\Theta^2$.

Nr. 6. 5 Liter Wasser gaben 58 CC. N bei 18° und 752 MM. Diese entsprechen 52,7 CC. N bei 0° und 760 MM. = 0,0662 Grm. N = 0,2175 Nitrodioxyl, also in 1 Liter *0,0435 Grm.* $N\Theta^2$.

Diese Wasser zeigen alle Reactionen auf einen kleinen Gehalt an salpetrigsauren Salzen, deren Menge aber nicht wohl bestimmbar ist.

Da die untersuchten Wasser einen Theil des Stickstoffs in Form von Ammoniaksalzen oder stickstoffhaltiger organischer Substanz enthalten könnten, so wurden sie genau auf diese Körper geprüft, aber frei von denselben gefunden. Dieses Factum ist sehr auffallend, da in der nächsten Nähe der Brunnen Nr. 1 und 2 ein Theil der Abtritte des Polytechnikums sich befindet.

Da auf sonstige Weise keine nennenswerthe Spur von organischer Substanz aufgefunden werden konnte, so wurde das Wasser des an Nitraten reichsten Brunnens, nämlich Nr. 3, noch auf folgende Weise geprüft.

6 Liter Wasser wurden unter Zusatz von Schwefelsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Kupferoxyd gemengt und in einer Röhre nach der Methode der Kohlenstoffbestimmungen stickstoffhaltiger organischer Substanzen geglüht. Zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparat befand sich eine Röhre mit braunem Bleihyperoxyd.

Der Kaliapparat wog vor der Verbrennung 68,974 Grm., nach derselben 69,040 Grm., hatte also eine Gewichtszunahme

von 0,066 Grm. erlitten; diese als Kohlensäure betrachtet würden 0,018 Grm. und demnach für 1 Liter 0,003 Grm. Kohlenstoff geben, während der Stickstoff eines Liters dieses Wassers zu 0,063 Grm. gefunden wurde.

Aus diesen Untersuchungen gehen zwei Thatsachen hervor, welche von allgemeinerem Interesse sind :

1) Der sichtliche Einflufs der Bevölkerung der Stadt auf das Vorkommen der Nitrate in dem Horizontalwasser. Die laufenden Brunnen der Stadt Carlsruhe, welche ihr Wasser von einer eine halbe Meile entfernten, am Gebirge (Muschelkalk) befindlichen Quelle gewinnen, enthalten kaum nachweisbare Spuren von Nitraten. Die Brunnen in dem Hofe des Polytechnikums enthalten drei- bis siebenmal mehr Nitrate als das Wasser des Brunnens Nr. 6, welcher $^1/_3$ Meile von jenen entfernt, in einem neueren und weniger bewohnten Theil der Stadt liegt. Der Boden, auf welchem das Polytechnikum steht, ist aufgeschüttetes Terrain, der Platz gehört zu den frühest bewohnten der Stadt, in seiner nächsten Nähe befindet sich eine Cavallerie-Caserne und auf demselben sind eine gröfsere Anzahl von Abtritten.

2) Die Vollständigkeit der Oxydation vorhandener stickstoffhaltiger organischer Körper zu Nitraten.

Carlsruhe, im Juli 1864.

Cyanursaurer Harnstoff;

von *Demselben.*

In meiner Abhandlung : „Ueber die Darstellung der Cyansäure und des Cyamelids aus dem Harnstoff", diese

Annalen CVII, führte ich auf S. 220 an, dafs ich neben Cyamelid, Cyan- und Cyanursäure einen Körper erhalten habe, welcher die gröfste Familienähnlichkeit mit der Cyanursäure zeigte, welcher aber in so geringer Menge auftrat, dafs ich seine Natur nicht feststellen konnte.

Durch wiederholte Darstellungen der Cyansäure, nach der in genannter Abhandlung beschriebenen Methode, in meinen Vorlesungen, sammelte sich das Material, so dafs ich die Untersuchung wieder aufnehmen konnte.

Die auftretenden Krystalle sind *cyanursaurer Harnstoff.*

Dieser Körper wurde zuerst von Kodweifs *), dann von Wiedemann **) dargestellt und als kleine, nadelförmige, zerbrechliche Krystalle beschrieben. Letzterer bemerkt, die Zusammensetzung wäre die des Biurets, was nicht richtig ist.

0,228 Grm. Substanz gaben 0,2162 CO^2 = 25,86 pC. C und 0,0782 H^2O = 3,81 pC. H.

0,4866 Grm. Substanz gaben 153,7 CC. N bei 17°,5 und 753 MM. = 143,2 CC. bei 0° und 760 MM. = 36,92 pC. N.

$$\text{Cyanursaurer Harnstoff} = \left.\begin{matrix} \overset{'''}{C^3N^3} \\ \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{CO}\\ H^2\end{matrix}\right\}N \\ H^3\end{matrix}\right\}N \\ H^2\end{matrix}\right\}O^3 \text{ verlangt :}$$

	berechnet		gefunden
C^4	48	25,4	25,86
H^7	7	3,7	3,81
N^5	70	37,0	36,92
O^4	64	33,9	—
	189	100,0.	

Der cyanursaure Harnstoff entsteht bei der in meiner Abhandlung beschriebenen Einwirkung des Anhydrids der

*) Pogg. Annalen XIX, 11.

**) Pogg. Annalen LXXIV, 67; diese Annalen LXVIII, 324.

Phosphorsäure auf Harnstoff, wohl aus dem cyansauren. Der Grund, warum er in so geringer Menge auftritt, liegt darin, dafs die entstehende Phosphorsäure, welche nicht genug Ammoniak zur Sättigung findet, den cyanursauren Harnstoff zersetzen mufs und nur eine kleine Quantität sich dieser Zersetzung entzieht.

Die Lösung des cyanursauren Harnstoffs scheidet beim Zusatz von Säuren die Cyanursäure ab, defsgleichen giebt sie mit einer Kupfervitriollösung und Ammoniak die so characteristische Cyanursäureaction durch Bildung des Kupferammoniumcyanurats.

Ueber die Krystallform des cyanursauren Harnstoffs hatte Herr Dr. Voit die Güte mir Folgendes mitzutheilen :

Die Krystalle des cyanursauren Harnstoffs waren sehr klein und die Flächen sehr uneben. Doch glaube ich die angenäherten Werthe angeben zu können.

Nach den Messungen gehören die nadelförmigen Krystalle dem monoklinometrischen System an und sind die Combination $\infty P . + P\infty . 0P$. Zu messen war nur W für $\infty P = 57^0 40'$; V für $+ P\infty = 78^0 52'$ und w für $\infty P = 62^0 18'$; daraus berechnet sich $L = 57^0 57'$ und $a : b : c = 0{,}9639 : 1 : 1{,}4338$. Sehr auffallend uneben waren die Fächen $+ P\infty$, indem hier noch andere Flächen, die sich nicht bestimmen liefsen, auftreten. Meist waren die Krystalle, wie beistehende Figur zeigt, verwachsen.

Carlsruhe, Juli 1864.

Ueberführung des Cyamelids in Cyanursäure;

von *Demselben.*

Löst man Cyamelid in concentrirter Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit Wasser, so fällt das Cyamelid als ein voluminöser, amorpher Niederschlag wieder heraus. Erwärmt man hingegen einige Zeit bis zur beginnenden Zersetzung, wobei Kohlensäure entwickelt wird, und versetzt dann mit Wasser, so entsteht kein Niederschlag, aber nach längerer Zeit, in einem Falle erst nach zwei Wochen, krystallisirt Cyanursäure in sehr glänzenden wohlausgebildeten Krystallen heraus.

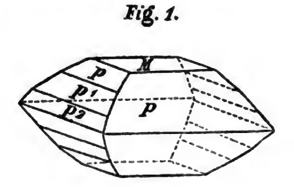
Ueber die Krystallform dieser ohne Krystallwasser krystallisirten und daher nicht verwitternden Cyanursäure theilt mir Herr Dr. Voit Folgendes mit :

„Die wasserfreie Cyanursäure krystallisirt, wie schon Wöhler *) angegeben, in niedrigen Quadratoctaëdern.

An schön ausgebildeten Individuen wurden folgende Messungen angestellt :

Neigung von		berechnet
p zu p	= 82°45′	
p^1 „ p^1	= 99°10′	99°10′
p^2 „ p^2	= 105°15′	105°45′
M „ p	= 138°37′	138°37′
M „ p^1	= 130°50′	130°25′
M „ p^2	= 127°23′	127°12′

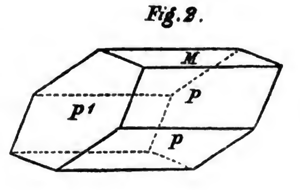
Fig. 1.



Die Grundgestalt ist eine Pyramide, für welche $c = 0,6228$; $A = 124°15′$; $B = 82°45′$ ist.

Die vorkommenden Gestalten sind P; $^3/_2$P; $^4/_3$P; 0P.

Fig. 2.



---

*) Pogg. Ann. XV, 623.

Die Krystallflächen sind eben und gut spiegelnd; durch Verlängerung der Endfläche und der vier in einer Zone liegenden Flächen der Grundform erscheinen die Krystalle säulenförmig; nur kleinere Individuen erhalten durch Vorherrschen der Grundpyramide ein pyramidales Aussehen. Die Ausdehnung nach der makrodiagonalen Axe beträgt meist nur 1^{mm}. Die Spaltungsflächen waren wegen der Kleinheit der Krystalle nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Von den Combinationen waren zu beobachten :

1) P . 0P.

2) P . $^4/_3$P . 0P (Fig. 2).

3) P . $^3/_2$P . $^4/_3$P . 0P (Fig. 1).

Bei den beiden letzten Combinationen treten parallelflächige Hemiëdrieen auf.

Bei 3) sind entweder vier oder nur zwei Flächen der Pyramiden $^3/_2$P und $^4/_3$P, die immer zwei sich gegenüberliegenden Seitenkanten anliegen, vorhanden.

Noch auffallender ist diese hemiëdrische Ausbildung bei 2), da nur vier Flächen von P und zwei von $^4/_3$P auftreten, wodurch der Krystall ein schiefes sechsseitiges Prisma bildet und das Ansehen eines monoklinometrischen Krystalls besitzt."

Bei meiner Arbeit über die Einwirkung des Anhydrids der Phosphorsäure auf Harnstoff (siehe diese Annalen CVII, 219) hatte ich einige sehr gut ausgebildete Krystalle von Cyanursäure ($Є^3H^3N^3Θ^3 + 2 H^2Θ$) erhalten, der gröfste Theil der Krystallisationen zeigte aber eine eigenthümliche Aggregation, so dafs ich diese Krystalle als *sägeförmige* bezeichnete.

Herr Dr. Voit macht mir über diese Krystallisationen folgende Mittheilung :

„Die Krystalle der Cyanursäure mit 2 Mol. Krystallwasser wurden schon von Schabus *) gemessen. Ich füge nur

*) Bestimmung der Krystallgestalten. Wien 1855. S. 142.

bei, dafs ich an sehr ausgebildeten Individuen noch die Combination 0 P . ∞ P und 0 P . ∞ P . ∞ P ∞ beobachtete.



Die sägeförmigen Krystalle bestehen aus dentritischen Verwachsungen eben genannter Combinationen, welche theils treppen-, theils sägeförmige Nadeln bilden. Nebenstehende Figur zeigt eine solche Verwachsung in starker Vergröfserung."

Carlsruhe, Juli 1864.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf glühende Kohle und über Cyanbildung;

von *Demselben*.

Nach den Versuchen von Kuhlmann*) entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf glühende Kohlen Ammoniumcyanür und Sumpfgas :

$$C^3 + 4 H^3N = 2 H^4N, CN + CH^4.$$

Ueber die Richtigkeit dieser Beobachtung entstanden bei mir einige Zweifel :

1) Weil nach obiger Gleichung 3 Atome Kohlenstoff ins Spiel kommen, bei jeder gut studirten Reaction aber nur Molecule auftreten. Bei Verdoppelung der Formel erschien mir der Vorgang nicht einfach genug.

2) Weil ich es für wahrscheinlich hielt, dafs auch Aethylen und Acetylen gebildet werden könnten :

---

*) Diese Annalen XXXVIII, 62.

$$C^4 + 4\,H^3N = 2\,H^4N,\,CN + C^2H^4$$
und $$C^6 + 4\,H^3N = 2\,H^4N,\,CN + 2\,C^2H^2.$$

3) Weil nach Langlois *) und anderen Beobachtern bei dieser Reaction, aufser Ammoniumcyanür, nur Wasserstoffgas frei wird :

$$C^2 + 4\,H^3N = 2\,H^4N,\,CN + 2\,H^2$$

und es daher unwahrscheinlich war, dafs bei dem von Kuhlmann angestellten Versuch dieses gar nicht auftreten sollte.

4) Weil freies Wasserstoffgas, aufser in dem unter 5) angeführten Falle, in der Glühhitze sich nicht mit Kohle verbindet. So entstehen bei der Zersetzung des Wassers durch glühende Kohle keine Kohlenwasserstoffe (Bunsen) **), desgleichen liefert Schwefelwasserstoff bei der Einwirkung auf glühende Kohle ebenfalls keine Kohlenwasserstoffe.

5) Weil bei der einzigen bekannten Synthese eines Kohlenwasserstoffs aus seinen Elementen, nämlich bei Einwirkung eines aus Kohlenspitzen ausströmenden electrischen Flammenkörpers in einer Wasserstoffatmosphäre, nach Berthelot nur Acetylen entsteht.

Ich leitete nun über sorgfältig gereinigte, im Chlorstrom erhitzte, dann gewaschene und wieder sehr stark ausgeglühte Holzkohlen, welche sich in einer langen Röhre von sehr schmelzbarem Glase befanden, bei der höchsten Temperatur, welche mittelst des vortrefflichen Hofmann'schen Gasofens erzeugt werden kann, fünf Stunden lang sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas.

Es wurde wenig Ammoniumcyanür, Wasserstoffgas und Stickgas erhalten, aber *keine Spur eines Kohlenwasserstoffs.*

Die Analysen des erhaltenen Gasgemenges ergaben :

*) Diese Annalen XXXVIII, 64.

**) Daselbst LXXXV, 150.

Zwei Stunden nach Beginn des Versuchs aufgesammelt : 77,95 pC. H auf 22,05 pC. N.

Nach fünf Stunden : 76,13 pC. H auf 23,87 pC. N.

Also gaben im Mittel 26 Mol. H^3N : 23 Vol. N und 69 Vol. H, ferner noch weitere 9 Vol. H, dessen Stickstoff zur Cyanbildung verbraucht wurde. Demnach fanden von 26 Atomen Stickstoff nur drei diese Verwendung.

Auffallend ist die geringe Menge von Ammoniumcyanür, welches unter den bei meinem Versuche vorhandenen Umständen gebildet wird. Die angewandte Temperatur reichte aus, um das Ammoniak in seine Elemente zu zersetzen, war aber nicht hoch genug, um Ammoniumcyanür in namhafter Weise zu erzeugen, und somit ist der Schlufs wohl erlaubt anzunehmen, dafs im Reverberirofen das Cyan aus Stickstoff und Kohle entsteht; bei dieser hohen Temperatur kann sich aber auch aus Kohle und Wasserstoff ein Kohlenwasserstoff bilden, nämlich Acetylen, wie der Versuch von Berthelot zeigt.

Da das Stickgas als dreiatomiges Element in einzelnen Reactionen 3 At. Wasserstoff zu ersetzen vermag, so lag die Möglichkeit vor, Methyl durch Einwirkung des Anhydrids der salpetrigen Säure in Cyan überzuführen :

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} \mathrm{NO} \\ \mathrm{NO} \end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix} \mathrm{CN} \\ \mathrm{CN} \end{matrix}\right\} + 3\,\mathrm{H^2O}.$$

Ich leitete die Dämpfe des Anhydrids der salpetrigen Säure und Methylgas, welches electrolytisch auf die bekannte Weise dargestellt und welchem defshalb freies Wasserstoffgas beigemengt war, über glühendes Chromoxyd, das durch Glühen des Ammonium-Metachromats gewonnen worden war. Es wurde keine Spur von Cyan erhalten und es zeigte sich überhaupt keine nachweisbare Aufeinanderwirkung der verwendeten Körper.

Carlsruhe, Juli 1864.

Ueber die wahrscheinliche Identität des Wasiums mit Thorium;

von *J. F. Bahr.*

Vor etwa 2 Jahren fand ich in einem orthitähnlichen Minerale ein Oxyd, das ich für neu hielt und Wasiumoxyd nannte. Verschiedene Umstände haben mich verhindert, hinreichende Zeit dessen näherem Studium zu widmen und besser zu constatiren, ob es wirklich ein eigenthümliches sei. Dafs dieses letztere mir nicht gelungen ist und dafs ich einen Irrthum begangen habe, werde ich in dieser Notiz auseinandersetzen. Zuerst darf ich jedoch zweier Vermuthungen erwähnen, die ich in Beziehung auf das Wasium in den chemischen Zeitschriften gefunden habe.

In einer der französischen Academie vorgelegten Notiz hat Nicklès*) die Ansicht ausgesprochen, dafs das Wasium nur unreine Yttererde sei. Für jeden, der mit der Gruppe dieser Erden nur einigermafsen bekannt ist und der die Notiz, die ich mitgetheilt habe, gelesen hat, dürfte wohl keine besondere Widerlegung dieser Ansicht nöthig sein. Anders verhält es sich mit der Behauptung M. Delafontaine's in den Archives des sciences physiques et naturelles **), die wohl nicht richtig ist, die sich aber doch auf Thatsachen stützt. Er hat nämlich eine Verbindung oder vielmehr ein Gemenge von Cer und Didym dargestellt, das allerdings in seinem Verhalten sehr an Eigenthümlichkeiten erinnert, welche ich vom Wasium angegeben habe. Das Verhalten eines solchen Gemenges von Cer und Didym kannte ich, als ich meine erste Notiz schrieb, nicht, sondern lernte es nur

---

*) Compt. rend. LVII, 740.

**) Vgl. diese Annalen CXXXI, 368. *D. R.*

nachher kennen. Ein Blick in das Spectroscop liefs aber sogleich die characteristischen Absorptionslinien der Didymlösungen darin erkennen. Ebenso zeigten einige einfache Reactionen sogleich die Anwesenheit des Cers, und somit war, da meine Wasiumlösung keine dieser Reactionen zeigte, eine Täuschung von meiner Seite nicht gut möglich.

Wasium wird als unterschwefligsaures Salz aus seinen Auflösungen durch unterschwefligsaures Natron gefällt, was der Fall nicht ist mit den Gadoliniterden oder mit Didym. Nur in dem Falle, dafs eine Lösung von Ceroxydul sehr concentrirt ist, wird ein wenig davon beim Kochen mit niedergerissen. Somit ist das Wasium leicht von diesen Oxyden zu trennen.

Alle Gadoliniterden sind nach dem Glühen leicht auflöslich in verdünnten Säuren. Zwei von ihnen, die Terbin- und die Erbinerde (die Nichtexistenz der ersteren dürfte wohl noch nicht ganz ausgemacht sein), geben ähnliche, aber in ihrer Lage verschiedene, Absorptionslinien, wie die Didymlösungen; Wasiumsalze dagegen, wie ich schon erwähnt habe, zeigen solche Linien nicht, und das geglühte Oxyd ist in verdünnten Säuren ganz unlöslich, anderer Verschiedenheiten zu geschweigen. Dadurch wird es für jeden leicht, Wasiumoxyd von den Yttererden zu unterscheiden.

Was die Ceritoxyde betrifft, so haben sie zwar insofern Aehnlichkeit mit dem Wasiumoxyd, dafs sie Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali bilden, die in einer gesättigten Lösung von diesem Salze unlöslich, in reinem kaltem Wasser aber löslich, und in heifsem sogar leichtlöslich sind. Das Doppelsalz des schwefelsauren Wasiumoxyds ist in Wasser, sowohl kaltem als heifsem, höchst schwerlöslich; löst sich aber augenblicklich, sobald man ein paar Tropfen Salzsäure zusetzt. — Das Ceroxydulhydrat wird bekanntlich nach und nach gelb, das Wasiumoxydhydrat bleibt weifs. Die aus den

oxalsauren Salzen abgeschiedenen Oxyde zeigen zwar, wenn sie mit Salpetersäure abgedampft werden, ein ähnliches Verhalten, aber das hervorgebrachte basische Salz des Cers (wenn dieses Oxyd didymfrei ist, wird es nur schwierig und unvollständig angegriffen) giebt mit Wasser eine Emulsion, die man nur durch überaus grofse Mengen desselben unvollständig zu einer noch immer stark opalisirenden Flüssigkeit lösen kann, während die basisch-salpetersaure Verbindung des Wasiums sich augenblicklich in wenig Wasser vollkommen lösen läfst.

Die Zirkonerdesalze werden zwar durch unterschwefligsaures Natron gefällt; ihre Auflösungen aber geben mit Oxalsäure oder mit oxalsaurem Ammoniak, wenn sie sauer sind, keine Niederschläge, was dagegen der Fall ist mit den Wasiumsalzen, die *nur* aus sauren Auflösungen durch oxalsaures Ammoniak gefällt werden können. Das schwefelsaure Salz der Zirkonerde ist in kaltem Wasser schwierig, in heifsem leicht löslich; das schwefelsaure Wasiumoxyd zeigt gerade ein entgegengesetztes Verhalten. Das wässerige Chlorzirkonium krystallisirt leicht, was der Fall nicht ist mit dem wässerigen Chlorwasium, welches nur unter Umständen eine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Mehrere andere Charactere des Zirkoniums fehlen auch beim Wasium, und somit konnte dieses kein Zirkonium sein.

Ein Versuch, den ich mit salpetersaurer Thorerde aus Orangit anstellte, zeigte, dafs bei dem Abdampfen der Lösung sich eine verworrene Salzmasse bildete, die, wenn die Erhitzung auf einem Sandbade fortgesetzt wurde, unter partieller Zersetzung zu einem klaren Glase schmolz, das sich in Wasser auflöste und beim Zusatz von Salpetersäure vollkommen ungetrübt blieb. Meine Angabe, dafs die salpetersaure Thorerde sich ganz anders verhalte, als die salpetersaure Wasium-

verbindung, indem diese durch Salpetersäure ausgefällt wird, war also vollkommen richtig. Sie war aber nicht vollständig.

Ich hatte nämlich die salpetersaure Verbindung der Thorerde durch Auflösen des Hydrats in der Säure dargestellt. Als ich später das Hydrat des Wasiumoxyds in Salpetersäure auflöste, und auf ähnliche Weise, wie ich die Thorerdeverbindung behandelt hatte, abdampfte, erhielt ich ein glasiges Salz, das sich ebenso wie das Thorerdesalz verhielt. Als ich nun durch Glühen des oxalsauren Salzes erhaltene Thorerde mit Salpetersäure behandelte, erhielt ich nun auch mit dieser die für Wasium angegebenen Reactionen.

Man findet immer angegeben, dafs die geglühte Thorerde sich in Säuren, selbst concentrirten, mit Ausnahme der Schwefelsäure, nicht auflöst. Nur Berlin giebt an, dafs Spuren davon beim Kochen mit Salpetersäure sich auflösen, und Chydenius, der so gewissenhaft mit der Thorerde gearbeitet hat, sagt gleichfalls, dafs diese Erde von Salzsäure nur spurenweise angegriffen wird. Wenn man aber die aus dem oxalsauren Salze durch Glühen erzeugte Thorerde mit Salpetersäure oder Salzsäure abdampft, so bekommt man eine ähnliche firnifsartige Verbindung, wie ich es von dem Wasium angegeben habe, die sich in Wasser leicht und klar auflöst und durch Säuren wieder ausgefällt werden kann. Sogar Schwefelsäure, wenn diese nur nicht concentrirt in grofsem Ueberschufs auf einmal zugesetzt wird, bewirkt einen Niederschlag. Das Gefällte ist eine salpetersaure oder salzsaure Verbindung. Einige Tropfen von einer Lösung von schwefelsaurem Kali bewirken beim Erwärmen dasselbe bei der salpetersauren Verbindung und wahrscheinlich auch bei der Chlorverbindung.

Wenn man die salpetersaure Verbindung nach dem Trocknen glüht, ist das entstandene Oxyd, so lange es heifs ist, stark gelb. Dieses Verhalten, welches auch bei dem

Ceroxyd und der Zirkonerde (auch der titanfreien) eintritt, liefs mich vermuthen, dafs wohl noch etwas Cer dem Wasium beigemengt sein könnte. Das Hydrat des Oxyds wurde daher mit Kalilauge übergossen und Chlor hineingeleitet bis zum starken Sauerwerden der Flüssigkeit. Keine Gelbfärbung fand statt; ein wenig von dem Hydrate hatte sich gelöst in der sauren Flüssigkeit. Als ich nachher das Ungelöste von dem Gelösten trennte und auswaschen wollte, zeigte es sich, dafs es sich in reinem Wasser auflöste und durch Säuren wieder ausgefällt werden konnte. Dasselbe geschah gleichfalls mit dem Thorerdehydrat aus Orangit, nur dafs es damit etwas schwieriger von Statten ging, was wohl darin seinen Grund haben mag, dafs ich gewisse Bedingungen, die mir unbekannt waren, nicht erfüllt habe.

Wenn man zu einer ganz neutralen Wasiumlösung oxalsaures Ammoniak setzt, löst sich der Anfangs entstandene Niederschlag beim Umrühren wieder auf und kommt beim weiteren Zusatz des oxalsauren Salzes nicht mehr zum Vorschein; gleichfalls, wenn man das aus saurer Lösung gefällte und ausgewaschene oxalsaure Salz des Wasiumoxyds mit oxalsaurem Ammoniak in der Wärme digerirt, löst es sich auf und man bekommt eine klare Lösung, aus welcher das feste oxalsaure Salz durch Säuren wieder abgeschieden wird. War das oxalsaure Ammoniak in grofsem Ueberschufs vorhanden, so wird die Lösung durch Ammoniak nur getrübt, klärt sich aber beim Kochen schon ehe alles freie Ammoniak ausgetrieben ist.

Diese und mehrere andere Reactionen, die ein andermal zu besprechen sind, und die weder bei der Thorerde, noch bei den anderen nahe stehenden Erden (mit Ausnahme der Yttererde, deren oxalsaures Salz beim Kochen mit oxalsaurem Ammoniak partiell aufgelöst wird) meines Wissens bekannt waren, schienen mir so ziemlich entscheidend dafür zu spre-

chen, dafs dieses Oxyd ein neues wäre, und ich nahm daher nur wenig Anstand, es für ein solches zu erklären.

Dazu kam noch, dafs sein spec. Gewicht ein höheres, als das der anderen Erden war *). Eine geringe Portion davon, die nach dem Ebelmen'schen Verfahren krystallisirt erhalten war, gab in einer Wägung, die ich anstellte, das spec. Gewicht = 9,769, und mein Freund, Prof. Nordenskiöld, fand es in drei Versuchen, die nur unerhebliche Differenzen untereinander zeigten, dasselbe, in einem Versuche sogar = 9,772. Unter dem Mikroscop liefsen die Krystalle, obschon mit vielem Amorphem gemengt, deutlich Würfel erkennen.

Die Angaben über das spec. Gewicht der Thorerde schwanken zwischen 8,2 und 8,5, und für die krystallisirte hat Chydenius 9,21 gefunden. Nach den Messungen Nordenskiöld's gehören die Krystalle dem quadratischen Systeme an.

Obschon ich einen grofsen Verdacht hegte, dafs das Wasium Thorium sei, indem alle die Reactionen, deren ich erwähnt habe, mit denen des Thoriums gut stimmten, war doch eine so grofse Verschiedenheit in dem spec. Gewicht auffallend. Das Atomgewicht des Wasiums (allerdings nur in Einem Versuche) hatte ich bedeutend niedriger als das des Thoriums gefunden. Dieser Versuch war aber sehr unzuverlässig, da er mit dem schwefelsauren Salze vorgenommen war und erhebliche Quantitäten des Oxyds mit dem schwefelsauren Baryt niedergefallen waren.

Es waren nun noch die Spectren beider Körper zu vergleichen. Keiner von ihnen giebt ein Spectrum in der Flamme. Ueber einen Apparat, um hinlänglich deutliche Funkenspectren

---

*) In meiner ersten Notiz ist durch ein Versehen die Zahl 3,7 statt 7,3 gegeben. Die kleine Portion, die ich für diese Bestimmung anwenden konnte, war, wie es sich nachher ergab, sehr unrein.

zu erzeugen, konnte ich in Stockholm oder Upsala nicht verfügen. Hier aber in Heidelberg, durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Kirchhoff, wurde ich in Stand gesetzt, mit seinem schönen Apparate die beiden Spectren zu vergleichen. Beide waren identisch. Einige sehr schwache Linien, die in dem einen sich vorfanden, in dem anderen aber fehlten, — Verschiedenheiten, die wohl in Spuren einiger Verunreinigungen ihren Grund haben mögen — sind zu unerheblich, um eine Berücksichtigung zu verdienen.

Es scheint also aus dem Vorstehenden hervorzugehen, dafs Wasium und Thorium identisch sind. — Die gefundene Verschiedenheit der spec. Gewichte dürfte sich wohl aus den mehr oder weniger hohen Temperaturen, in welchen die mit Borsäure behandelten Oxyde krystallisirt erhalten waren, erklären lassen.

Das Gesammtverhalten der Thorerde stellt sich aber jetzt bedeutend von dem bisher angenommenen verschieden heraus. Die bis jetzt angestellten Versuche sind jedoch noch zu mangelhaft und auch mit zu spärlichem Material vorgenommen, um, darauf gestützt, zu gestatten, eine vollständige Characteristik dieser Erde geben zu können. Binnen Kurzem hoffe ich jedoch mit gröfseren Mengen davon arbeiten zu können und mit der Waage bessere Auskunft zu erhalten, als durch blofse Reactionen es möglich gewesen ist.

Heidelberg im Juli 1864.

Ueber die Identität des Aethylwasserstoffs und des Methyls;

von *Carl Schorlemmer.*

Der Aethylwasserstoff, der für die nachfolgenden Versuche diente, wurde durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Quecksilberäthyl erhalten und mittelst rauchender Schwefelsäure und Wasser gewaschen, um das Gas von Spuren übergerissenen Quecksilberäthyls vollständig zu befreien. Da durch die schönen Untersuchungen Frankland's und Duppa's *) die Darstellung von Quecksilberäthyl so aufserordentlich einfach ist, kann man auf oben beschriebene Weise mit grofser Leichtigkeit beliebige Mengen von Aethylwasserstoff darstellen, welcher, wie die eudiometrische Analyse zeigt, ganz chemisch rein ist.

	Volum	Temperatur	Druck in M.	Volum bei 0° u. 1 M.
Anfängliches Volum (feucht)	95,0	13,0°	0,2040	17,48
Nach Zulassung von Sauerstoff	410,2	13,5	0,5041	195,68
Nach der Explosion	352,6	11,0	0,4582	151,98
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	298,5	11,5	0,3080	117,06.

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas	17,48	17,47
Contraction	43,70	43,67
Gebildete Kohlensäure	34,92	34,94.

Um den Aethylwasserstoff der Einwirkung von Chlor auszusetzen, verfuhr ich genau auf dieselbe Weise, wie ich es in der Mittheilung über die Einwirkung von Chlor auf Methyl beschrieben habe **). Die Erscheinungen, welche

---

*) Diese Annalen CXXX, 104.

**) Diese Annalen CXXXI, 76.

eintraten, waren genau dieselben, wie dort; die Farbe des Chlors verschwand rasch, eine kleine Menge von öligen Tröpfchen verdichtete sich an den Wänden der Flaschen und verflüchtigte sich wieder bei gelindem Erwärmen. Durch Einleiten der vom gebildeten Chlorwasserstoff befreiten Substitutionsproducte in eine von einer Kältemischung umgebene Vorlage wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die zum gröfsten Theile aus bei 11° siedendem Chloräthyl bestand.

0,2080 Grm. gaben 0,4450 Chlorsilber und 0,0145 metallisches Silber.

Berechnet für C_4H_5Cl	Gefunden
55,04 pC. Cl	55,2 pC.

Aufserdem hatten sich kleinere Mengen von höher siedenden Substitutionsproducten erzeugt, aus denen sich gegen 64° siedendes einfach-gechlortes Chloräthyl abscheiden liefs.

Die Ergebnisse dieser Versuche stehen im Widerspruch mit älteren Versuchen von Frankland und Kolbe, welche die Einwirkung von Chlor auf das Gas studirten, das sie durch Behandlung von Cyanäthyl mit Kalium erhielten und welches sie erst als Methyl ansahen, später aber als Aethylwasserstoff erkannten. Frankland und Kolbe fanden nämlich *), dafs ein Volum Aethylwasserstoff und ein Volum Chlor sich im zerstreuten Tageslichte zu einem Volum Chlorwasserstoff und einem Volum eines Gases von der Formel C_2H_5Cl umsetzen, welches letztere jedoch nicht identisch mit Chloräthyl ist, indem es bei — 18° noch nicht flüssig wird. Bei der Einwirkung von zwei Volumen Chlor auf ein Volum Aethylwasserstoff entsteht, wie Frankland später zeigte **), ein flüssiges Substitutionsproduct, während Methyl mit einem und mit zwei Volum Chlor nur gasförmige Chlorverbindungen bildet.

*) Diese Annalen LXV, 279.

**) Diese Annalen LXXVII, 241.

Was ist der Grund der Verschiedenheit dieser Resultate von den meinigen? Ich habe mich vergeblich bemüht denselben aufzufinden. Frankland und Kolbe liefsen die trockenen Gase auf einander einwirken; ich wandte dieselben im feuchten Zustande an, und ich fand es daher geboten, die Versuche von Frankland und Kolbe genau unter den Umständen, wie sie dieselben angeben, nur in gröfserem Mafsstabe zu wiederholen. Ich nahm starke weifse Glasflaschen von gleichem Rauminhalt (800 CC.), von denen je zwei mittelst wohl getrockneter durchbohrter Korke und einer weiten kurzen Glasröhre verbunden werden konnten.

Eine Flasche wurde über trockenem Quecksilber mit trockenem Methyl, eine andere mit trockenem Aethylwasserstoff gefüllt und jede mit einer trockenes Chlor enthaltenden Flasche verbunden und im Dunkeln während 60 Stunden sich selbst überlassen, um vollkommene Mischung der Gase zu bewirken, und dann dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt. Auch jetzt verschwand die Farbe des Chlors rasch, ölige Tröpfchen verdichteten sich, welche sich bei gelindem Erwärmen verflüchtigten.

Unter warmem Quecksilber geöffnet trat keine Contraction ein, bei Zusatz von Aetzkali und etwas Wasser wurde der die Hälfte des Gasgemisches bildende Chlorwasserstoff absorbirt; das zurückbleibende Gas wurde mittelst warmen Quecksilbers verdrängt und in einer von Kältemischung umgebenen Röhre verdichtet. In beiden Fällen waren die Producte genau dieselben, wie bei der Anwendung feuchter Gase : bei 11° siedendes Chloräthyl, kleine Mengen höher siedender Substitutionsproducte enthaltend. Der einzige Unterschied war, dafs die letzten Versuche die doppelte Ausbeute als meine früheren ergaben, indem die Verluste, welche durch Lösung des Chloräthyls in wässerigen Flüssigkeiten entstehen, vermieden wurden.

Was ich früher für die höher in den zwei Reihen der Radicale und Hydrüre stehenden Kohlenwasserstoffe nachwies, nämlich dafs man dieselben nicht als chemische Isomerieen ansehen darf, findet demnach auch bei den beiden niedersten Gliedern statt, und es fragt sich nur noch, welche Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften sich zeigen. Wie bei allen Gliedern dieser Reihe, welche von gleicher Zusammensetzung sind, herrscht in den letzteren Eigenschaften eine grofse Uebereinstimmung und nur ihre Löslichkeitsverhältnisse in Wasser zeigen eine geringe Abweichung. Der Absorptionscoëfficient für Methyl wurde von Bunsen *), derjenige für Aethylwasserstoff von Schickedanz **) festgestellt.

Schickedanz sagt, „dafs die von ihm gefundenen Werthe sehr nahe mit den von Bunsen für Methyl gefundenen übereinstimmen. Die Curven, welche die Coëfficienten beider Gase darstellen, sind nämlich nahezu parallel und nur wenig von einander verschieden. Da Aethylwasserstoff und Methyl einander isomer sind, so liegt der Gedanke nahe, dafs die beobachtete Beziehung keine zufällige, sondern eine durch die chemische Constitution beider Gase bedingte sein könne". Ich glaube, dafs die etwas geringere Löslichkeit des Methyls und der Parallelismus der beiden Curven in der Unreinheit des angewandten Methyls seine Erklärung findet, indem die geringe Beimischung eines fremden Gases einen beträchtlichen Einflufs auf die für die Coefficienten gefundenen Werthe haben mufs. Reines Methyl ist nun überhaupt noch nie dargestellt worden und dasjenige, welches Bunsen zu seinen Versuchen gebrauchte, war durch Einwirkung von Zink auf

*) Diese Annalen XCIII, 18.

**) Diese Annalen CIX, 106.

Jodmethyl erhalten, welche Methode gerade das verhältnifsmäfsig unreinste Product liefert *).

Ein Vol. Alkohol löst ungefähr 1 Volum Methyl **) und 1,13 Volum Aethylwasserstoff ***) auf, also findet auch hier Uebereinstimmung statt.

So lange also nicht bessere Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der von verschiedenen Quellen stammenden Kohlenwasserstoffe C_2H_6 aufgefunden werden, mufs man dieselben als chemisch und physikalisch identisch betrachten und als Aethylwasserstoff oder Deutylwasserstoff bezeichnen.

Owens College, Manchester, Mitte Juni 1864.

Ueber die chemischen Beziehungen der sogenannten Alkoholradicale;

von *Demselben.*

In einer Anmerkung zu der Abhandlung „über die Isomerie der Aldehyde mit den Oxyden mehräquivalentiger Alkoholradicale" (diese Annalen CXXXI, 173) macht Herr Prof. Carius einige Bemerkungen über meine Arbeit, die chemischen Beziehungen der s. g. Alkoholradicale betreffend (daselbst CXXIX, 243), wodurch ich mich veranlafst sehe eine erläuternde Erwiderung zu geben.

*) Diese Annalen LXXVII, 241.

**) Diese Annalen LXIX, 291.

***) Diese Annalen LXV, 276.

Herr Prof. Carius macht mir vor Allem den Vorwurf, dafs ich „wenigstens versäumt seine Abhandlung zu citiren", worin er schon vor einem Jahre dieselben Ansichten, wie später ich, ausgesprochen habe.

Der Grund dieser Unterlassungssünde ist einfach der, dafs mir jene Arbeit bis ganz vor Kurzem unbekannt war. Die Abhandlung, worin dieselbe enthalten ist, führt den Titel: „Ueber Additionen von Unterchlorigsäurehydrat und Wasserstoffsuperoxyd", wovon der erste Theil handelt, welchen ich damals mit grofsem Interesse las; die hierauf folgenden theoretischen Speculationen überblätterte ich aber, wodurch mir die am Schlusse befindliche Notiz über die Einwirkung von Brom auf Aethyl entging.

Wenn Herr Prof. Carius ferner aber sagt, dafs meine Arbeit den Zweck hatte, „die *nur physikalische Isomerie*" der beiden Klassen von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} zu beweisen und ich ganz zu derselben Ansicht gekommen, welche er schon früher ausgesprochen so kann ich diese Behauptung nicht theilen.

Aus den Ergebnissen meiner Arbeit zog ich den Schlufs, dafs zwischen Hydrür und freiem Alkoholradical von derselben Zusammensetzung kein Unterschied in chemischer Beziehung stattfindet, dafs dieselben aber in ihren physikalischen Eigenschaften kleine Verschiedenheiten zeigen, und ich liefs es dahin gestellt sein, ob solche Unterschiede daher rühren, dafs wir die betreffenden Körper noch nicht in reinem Zustande unter den Händen haben (eine Ansicht, welche beiläufig bemerkt mir durch weitere Studien über diesen Gegenstand sehr wahrscheinlich erscheint), oder ob wir es hier mit Fällen von physikalischer Isomerie zu thun haben; letzteren Ausdruck in dem einfachen Sinne genommen, in welchem Wurtz denselben gebraucht (diese Annalen CXXVIII, 229), aber durchaus nicht in der ziemlich weitgehenden Be-

deutung, welche Herr Prof. Carius demselben unterlegt. Für mich sind Aldehyd und Aethylenoxyd chemisch verschiedene Körper und wenn sich der eine in den andern überführen läfst, so beruht das meiner Meinung nach eben so wenig auf physikalischer Isomerie, als die Umsetzung des cyansauren Ammoniums in Harnstoff.

Owens College, Manchester, 5. September 1864.

Ueber die Bestandtheile des rohen Holzgeistes;

von *William Dancer.*

Obgleich der rohe Holzgeist schon Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen ist, so ist doch noch nichts Sicheres über die chemische Beschaffenheit der neben Methylalkohol, essigsaurem Methyl und Aceton darin vorkommenden Verbindungen bekannt. Völckel*), welcher diesen Gegenstand zuletzt bearbeitete, zog aus den Ergebnissen seiner Untersuchung den Schlufs, dafs der als Lignon (Gmelin) oder Xylit (Weidmann und Schweizer) bezeichnete Körper ein Gemisch obiger Substanzen mit der Verbindung $C_6H_{12}\Theta_2$ sei, für die er den Namen Xylit beibehält; die von ihm zur Reindarstellung angewandte Methode, nämlich Behandlung mit Chlorcalcium und fractionirte Destillation, ist jedoch nicht viel besser, als die seiner Vorgänger, und ganz ungenügend, die im Holzgeist vorkommenden Verbindungen mit so naheliegenden Siedepunkten zu trennen.

*) Pogg. Ann. LXXXIII, 272 u. 557 (vgl. diese Annalen LXXX 309; *d. R.*).

Auf Veranlassung von Professor Roscoe unternahm ich daher eine neue Untersuchung der im rohen Holzgeiste vorkommenden Körper. Der Holzgeist wurde mit Aetzkalk behandelt und dann in einem Apparat mit aufsteigender Kühlröhre längere Zeit mit concentrirter Natronlauge im Kochen erhalten, wodurch das essigsaure Methyl zum gröfsten Theil zersetzt wurde. Aus dem entwässerten Destillate wurde mittelst geschmolzenen Chlorcalciums der Methylalkohol so viel als möglich entfernt und die überbleibende Flüssigkeit zur Beseitigung des Acetons mit einer gesättigten Auflösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt. Zur vollständigen Zersetzung des essigsauren Methyls wurde der Rückstand wiederum mit concentrirter Natronlauge erhitzt, destillirt und nochmals mit Chlorcalcium behandelt. Es wurde so schliefslich eine zwischen 55 und 70° siedende Flüssigkeit erhalten, welche von verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt und von concentrirter Schwefelsäure unter Schwärzung verharzt wurde; Natrium dagegen wurde nur wenig unter schwacher Wasserstoffentwickelung und Abscheidung brauner Flocken angegriffen.

Zur Beschleunigung der Einwirkung wurde die Flüssigkeit längere Zeit mit Natrium erwärmt, bis das Metall ganz blank blieb. Bei der Destillation ging die gröfste Menge zwischen 63 und 64° über.

Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ist $C_4H_{10}O_2$, wie aus nachstehender Analyse und Dampfdichtebestimmung hervorgeht.

I. 0,2928 Grm. Substanz gaben 0,5705 Kohlensäure und 0,2973 Wasser.

II. 0,3117 Grm. Substanz gaben 0,6119 Kohlensäure und 0,3352 Wasser.

III. 0,3059 Grm. Substanz gaben 0,6000 Kohlensäure und 0,3040 Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_4	48	53,33	53,13	53,53	53,49
H_{10}	10	11,11	11,28	11,94	11,04
O_2	32	35,56	35,59	34,53	35,47
	90	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Werthe :

Ballon mit Luft	8,7962
Temperatur der Luft . . .	9° C.
Ballon mit Dampf	8,9435
Temperatur des Dampfes . .	121° C.
Capacität des Ballons . . .	93,2 CC.

woraus sich die Dampfdichte zu 3,16 berechnet, was nahe mit der theoretischen 3,11 übereinstimmt.

Aus dieser Zusammensetzung, so wie dem Siedepunkt und dem ätherischen, stark an Acetal erinnernden Geruch dieser Flüssigkeit geht hervor, dafs dieselbe identisch mit dem von **Wurtz** durch Oxydation eines Gemisches von Aethyl- und Methylalkohol dargestellten Bimethylacetal $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_4\\CH_3\end{matrix}\right\}O_2$ ist *). Ich habe übrigens diese Verbindung auf die von **Wurtz** angegebene Weise aus reinem, durch Zersetzung von oxalsaurem Methyl erhaltenen Methylalkohol dargestellt und mich von der vollkommenen Identität beider Substanzen überzeugt.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XLVIII, 370. Der Siedepunkt des Bimethylacetals ist hier zu 65° angegeben, dagegen in diesen Annalen durch Druckfehler zu 55° †), welche Zahl in die Lehrbücher von **Kekulé** und **Limpricht** übergegangen ist.

†) Der betreffende Aufsatz in diesen Annalen C, 116, war nicht den Ann. chim. phys., sondern den Compt. rend. XLIII, 478 entnommen, und hier ist der Siedepunkt des s. g. Bimethylacetals zu ungefähr 55° angegeben. D. R.

Das specifische Gewicht des aus dem rohen Holzgeist dargestellten Bimethylacetals ist verglichen mit Wasser von 4°

bei	0°	0,8787
„	14°	0,8590
„	22°	0,8503
„	23°	0,8497
„	25°	0,8476.

Aus zwei Liter rohen Holzgeistes erhielt ich 20 Grm. dieser Verbindung; die gleiche Menge einer anderen Sorte gab nur 10 Grm.

Es ergiebt sich also aus dieser Untersuchung, dafs der Holzgeist ein Gemisch von Methylalkohol, essigsaurem Methyl, Aceton und Bimethylacetal ist, und dafs die als Lignon und Xylit beschriebenen Verbindungen nur Gemische dieser Körper sind.

Ueber die Einwirkung von Aetzbaryt auf Suberinsäure und Azelaïnsäure;

von *Richard S. Dale.*

Wenn die höheren Glieder der Säurereihe $C_nH_{2n-2}O_4$ mit überschüssigem Aetzbaryt erhitzt werden, so spalten sie sich nach Riche in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n+2}, zufolge der nachstehenden von ihm ausgeführten Reactionen :

Suberinsäure	$C_8H_{14}O_4$	=	$2\,CO_2$	+	C_6H_{14}
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	=	$2\,CO_2$	+	C_8H_{18}

Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs C_6H_{14} liegt nach Riche's Angabe bei 76° *) und der des Kohlenwasserstoffs C_8H_{18} bei 127° **); beide Verbindungen sollen einen aro-

*) Diese Annalen CXIII, 105.

**) Daselbst CXV, 111.

matischen Geruch besitzen und hiernach erscheint es, dafs dieselben nicht identisch mit den im leichten Steinkohlenöl und im amerikanischen Steinöl enthaltenen Hydrüren der Alkoholradicale sind, welche letztere einen schwach ätherischen Geruch und niedere Siedepunkte haben. Riche giebt jedoch nicht an, ob die oben angegebene Reaction ganz glatt verläuft, und aufserdem hat Arppe *) gezeigt, dafs die durch Oxydation der Fette dargestellten Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ bis jetzt nicht im reinen Zustand erhalten worden sind und dafs die als reine Suberin- oder Korksäure betrachtete Substanz ein Gemenge zweier wohl krystallisirter Säuren ist, einer von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O_4$, für welche er den Namen Korksäure beibehält, und einer anderen von der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_4$, welche er als Azelaïnsäure bezeichnet *). Hiernach erscheint es sehr wahrscheinlich, dafs die von Riche dargestellten Kohlenwasserstoffe Gemische waren, und eine neue Bearbeitung dieses Gegenstandes erschien wünschenswerth.

Zu diesem Zwecke habe ich genau in der von Arppe angegebenen Weise Ricinusöl mit Salpetersäure oxydirt **) und daraus reine Suberinsäure und Azelaïnsäure dargestellt, und diese Säuren sodann mit Aetzbaryt erhitzt, um die Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} und C_7H_{16} zu gewinnen und dieselben mit dem wohluntersuchten Hexylwasserstoff und Heptylwasserstoff zu vergleichen. 2,25 Kilo Ricinusöl lieferten eine Ausbeute von 90 Grm. Suberinsäure und 75 Grm. Azelaïnsäure.

Korksäure.

Diese Säure wurde aus Wasser krystallisirt in langen spröden, glänzenden Nadeln, die bei 140° schmelzen, bei

*) Diese Annalen CXV, 143 u. CXX, 288.

**) Daselbst CXXIV, 86.

138° wieder vollständig zu einer schön krystallinischen Masse erstarren.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,5080 Grm. gaben 1,0278 Kohlensäure und 0,3872 Wasser.

II. 0,3420 Grm. gaben 0,6921 Kohlensäure und 0,2625 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	55,17	55,17	55,18
H_{14}	14	8,05	8,47	8,52
O_4	64	36,88	—	—
	174	100,00.		

Das Silbersalz hält einer Temperatur von 100° ausgesetzt Wasser hartnäckig zurück; es kann jedoch wasserfrei erhalten werden, wenn man es mehrere Tage im Wasserbade trocknet, wie folgende Bestimmungen des Silbergehaltes zeigen :

I. 0,2703 Grm. gaben 0,1500 Silber.

II. 0,3648 Grm. gaben 0,2015 Silber.

III. 0,6964 Grm. gaben 0,3847 Silber.

Berechnet für die Formel $C_8H_{12}Ag_2O_4$	Gefunden		
	I.	II.	III.
55,67 pC. Ag	55,49	55,23	55,24.

Riche giebt an, dafs, wenn Suberinsäure mit überschüssigem Aetzbaryt erhitzt wird, bei 80° die oben erwähnte Zersetzung stattfindet; diese Angabe fand ich durchaus nicht bestätigt. Suberinsäure mit wasserfreiem Aetzbaryt sowohl als mit Barythydrat erhitzt bleibt unverändert, so lange die Temperatur nicht der dunkeln Rothgluth nahe kommt; erst dann treten unter Aufschwellen der Masse aromatisch riechende Dämpfe auf, die sich als ölige Flüssigkeit verdichten. Die beste Ausbeute wurde dadurch erhalten, dafs die Säure mit überschüssigem wasserfreiem Aetzbaryt innig gemischt, das Pulver mit Wasser zu einem Teige angerührt und die

nach dem Erkalten erhärtete Masse gepulvert und in einer kleinen eisernen Retorte über der Gasflamme vorsichtig erhitzt wurde. Im Anfange destillirt Wasser über; bei anfangender Rothglühhitze treten weifse Dämpfe auf, welche sich als ein auf dem Wasser schwimmendes, stark aromatisch riechendes, gelbliches Oel verdichten. Bei der näheren Untersuchung dieser Flüssigkeit stellte sich bald heraus, dafs dieselbe ein Gemisch verschiedener Körper war, aber der gröfsten Menge nach aus einer Verbindung bestand, welche der Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure widerstand. Beim Zusammenbringen dieser Substanzen trat Erwärmung und eine reichliche Entwickelung rother Dämpfe ein, welche jedoch bald aufhörte. Die Flüssigkeiten wurden unter häufigem Umschütteln mehrere Tage in Berührung gelassen und dann der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Wasser gewaschen und die aufschwimmende Flüssigkeit mit Aetzkali getrocknet und über Natrium rectificirt. Die bei weitem gröfste Menge ging zwischen 69°,5 und 70° über, zuletzt stieg die Temperatur bis 75°. Der zwischen 69,5 und 70° übergegangene Antheil siedete bei einer zweiten Destillation constant bei 69°,5 bei einem Barometerstand von 757,7 MM. Diese Flüssigkeit hat die Zusammensetzung des Hexylwasserstoffs C_6H_{14}.

I. 0,2056 Grm. Substanz gaben 0,6282 Kohlensäure und 0,2992 Wasser.

II. 0,1497 Grm. Substanz gaben 0,4590 Kohlensäure und 0,2244 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	72	83,72	83,33	83,63
H_{14}	14	16,18	16,17	16,63
	86	100,00	99,50	100,26.

Der Geruch ist schwach ätherisch, ganz wie der des Hexylwasserstoffs aus Steinkohlentheeröl; die Siedepunkte

der beiden Verbindungen stimmen ebenfalls hinlänglich überein *); dagegen ist das specifische Gewicht bei 17,5° nur 0,6617, verglichen mit Wasser von derselben Temperatur, welche Zahl sehr nahe mit der das spec. Gewicht des von Wanklyn und Erlenmeyer dargestellten β Hexylwasserstoffs ausdrückenden übereinstimmt.

Azelaïnsäure

krystallisirt aus Wasser in grofsen dünnen glänzenden Blättern, die bei 106° schmelzen und bei 104° wieder zu einer krystallinischen Masse erstarren.

0,5172 Grm. Substanz gaben 1,0949 Kohlensäure und 0,4012 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	57,44	57,70
H_{16}	16	8,51	8,61
O_4	64	34,05	—
	188	100,00.	

Das azelaïnsaure Silber mufs wie das suberinsaure längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden, um alles Wasser zu verlieren.

I. 0,7758 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,4146 Silber.

II. 0,5366 Grm. Substanz gaben 0,2865 Silber.

Berechnet für die Formel $C_9H_{14}Ag_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
53,73 pC. Ag	53,44	53,40.

Die Einwirkung von Aetzbaryt auf Azelaïnsäure findet unter ganz den nämlichen Umständen und Erscheinungen wie bei der Korksäure statt. Das gelbliche aromatisch riechende Zersetzungsproduct wurde mittelst eines Gemisches von

*) Nach Schorlemmer (diese Annalen CXXV, 108) siedet der aus Steinkohlentheeröl dargestellte Hexylwasserstoff bei 68 bis 70°.

Schwefelsäure und Salpetersäure gereinigt. In dem Säuregemisch war eine Nitroverbindung gelöst, die sich beim Verdünnen mit Wasser als eine schwere ölige Flüssigkeit abschied; die geringe Menge gestattete keine genauere Untersuchung, doch konnte weder Nitrobenzol noch Nitrotoluol darin nachgewiesen werden. Die von den Säuren nicht angegriffene Flüssigkeit wurde mittelst Aetzkali's und Natriums gereinigt und destillirt. Das Sieden fing bei 95° an. Der Siedepunkt stieg rasch und das Meiste destillirte zwischen 97 und 100°. Die letztere Menge wiederum destillirt siedete fast constant zwischen 98 und 99°. Aus nachfolgenden Analysen ergiebt sich, dafs dieser Flüssigkeit die Formel C_7H_{16} zukommt.

I. 0,1640 Grm. Substanz gaben 0,5027 Kohlensäure und 0,2360 Wasser.

II. 0,1662 Grm. Substanz gaben 0,5120 Kohlensäure und 0,2420 Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_7	84	83,60	84,02
H_{16}	16	15,99	16,18
	100	99,59	100,20.

Dieser Kohlenwasserstoff stimmt hinsichtlich der Zusammensetzung, des Siedepunktes und schwach ätherischen Geruchs genau mit dem von Schorlemmer aus dem leichten Steinkohlentheeröl dargestellten Heptylwasserstoff*) überein; das spec. Gewicht wurde aber viel niedriger, nämlich nur 0,6851 bei 17°,5, verglichen mit Wasser von derselben Temperatur, gefunden.

Es ergiebt sich also aus dieser Untersuchung, dafs Riche keine reinen Verbindungen, sondern Gemische unter den Händen hatte, und dafs die durch Einwirkung von Aetzbaryt

*) Diese Annalen CXXV, 109.

auf die Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ erhaltenen Kohlenwasserstoffe grofse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften mit den Hydrüren der Alkoholradicale zeigen. Ich hätte gewünscht, einige Reactionen, namentlich die Einwirkung des Chlors auf dieselben, näher zu studiren, aber die sehr geringe Ausbeute (kaum 3 pC. der angewandten Säure) hat mich vorläufig daran verhindert. Ich gedenke jedoch diese Untersuchungen fortzusetzen und hoffe baldigst Weiteres über diesen Gegenstand mittheilen zu können, und nehme noch diese Gelegenheit wahr, Herrn Prof. Roscoe sowohl wie Herrn Schorlemmer aufs Beste zu danken für den Antheil, den sie an dieser Arbeit genommen haben.

Beiträge zur Kenntnifs der Abietinsäure;

von *Richard L. Maly*,

Dr. med., Privatdocent an der Universität zu Graz *).

Das Anhydrid der Abietinsäure.

Ueber das Verhalten des krystallisirten Abietinsäurehydrates in höherer Temperatur habe ich schon ein paar Angaben gemacht. Bei 100° C. verhält es sich ganz unverändert, und giebt auch bei höherer Temperatur kein Wasser ab, so lange nicht durch zu andauerndes Erhitzen bei gleichzeitiger Gelb- und Braunfärbung eine Zersetzung eintritt. Rasch geschmolzen, namentlich im Kohlensäurestrom, hält die Säure eine über den Schmelzpunkt gehende Erhitzung ohne Veränderung aus.

*) Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien.

Man kann demnach durch Erhitzung die Krystalle nicht vom Hydratwasser befreien.

Ich habe also die Erledigung dieser Frage auf dem entgegengesetzten Wege versucht, wobei mir Beobachtungen zu statten kamen, die mich schon früher die Vermuthung aussprechen liefsen, dafs die krystallisirte Abietinsäure in dem Darstellungsmateriale, dem Colophonium, gar nicht vorhanden ist, sondern sich erst durch Wasseraufnahme aus demselben bilde.

Colophonium in gewöhnlichem Alkohol gelöst setzt im verschlossenen Gefäfse nach einiger Zeit, etwa einigen Wochen, krystallinische Krusten von Abietinsäure ab; versetzt man dieselbe alkoholische Lösung in der Wärme mit Wasser bis zur Trübung, so erscheinen die glänzenden Blättchen der Abietinsäure meist in einigen Stunden. Bereitet man aber die Lösung des Colophoniums mit absolutem Alkohol und läfst ebenfalls verschlossen stehen, so bekommt man auch nach Monaten keine Krystalle.

Auch die Darstellung der krystallisirten Säure *) giebt hierbei einen Anhalt : bei ihr ist die Ausbeute viel reichlicher, wenn der Alkohol nur etwa 70 pC. hat und mit dem Colophonium mehrere Tage (bis acht) in Berührung ist. Defshalb haben die älteren Darsteller bei rascher Arbeit so erbärmlich wenig von ordentlich krystallisirter Säure aus dem Colophonium gewonnen, während bei dem früher beschriebenen Verfahren, obwohl man durch das Abpressen u. s. w. Verlust hat, leicht 80 pC. rein weifser Säure resultiren.

Zur quantitativen Feststellung der Wasseraufnahme wurde klares, über Schwefelsäure getrocknetes Colophonium in einem Bechergläschen mit 80 pC. Alkohol übergossen, gelöst und mit ein paar Tropfen Wasser milchig getrübt. Sobald die

*) Erste Mittheilung, Sitzungsber. d. kais. Acad. Bd. XLIV.

Masse krystallinisch geworden war, wurde sie erst über Schwefelsäure, dann im Wasserbade getrocknet, bis sich das Gewicht durch mehrere Tage nicht mehr änderte. Dabei gaben :

1)	1,5535 Grm.	Colophonium	1,615 Grm.	Krystalle.
2)	0,8345 „	„	0,862 „	„

oder

	1.	2.	Mittel
Zunahme	3,81 pC.	3,19 pC.	3,50 pC.,

d. h. 96,50 Theile ergänzten sich zu hundert.

Die Abietinsäure ist, wie durch die doppelte Reihe ihrer Salze nachgewiesen wurde (diese Annalen CXXIX, 94), eine zweibasische Säure; ziehen wir von ihrer Formel

$$C_{44}H_{64}O_5$$

1 Molecul Wasser ab $\quad H_2O$

so bleibt $C_{44}H_{62}O_4$ als das Anhydrid übrig, und dieses brauchte, um in die krystallisirte Säure überzugehen, also H_2O aufzunehmen, 3,82 pC. Zunahme, was mit dem Mittel obiger Versuche (3,50 pC.) genau genug stimmt. Diese Uebereinstimmung zeigt, wie fast zum gröfsten Theile das reine Colophonium aus dem Anhydrid der Abietinsäure besteht.

Die Umwandlung des Anhydrids kann man auch sehr schön aufserhalb des Laboratoriums beobachten. An Fichten–, Lerchbäumen u. s. w. findet man oft spontan frisch ausgeflossenes Harz als ganz klare, stark lichtbrechende, fast farblose Tropfen perlschnurartig über einander an der Borke haften. Erst sind sie weich, in Folge einer geringen als Lösungsmittel wirkenden Menge ätherischen Oeles; nach einigen trockenen Tagen werden sie fester. Im August vorigen Jahres habe ich viele solche durch die heifse Zeit begünstigte Harzausschwitzungen beobachtet; sie blieben längere Zeit gleich, wurden höchstens etwas consistenter.

Nun kamen einige Regentage, und darauf hatten alle diese hellen Tropfen ihr Aussehen verändert, waren schweeweifs geworden, aufsen rauh von hervorstehenden Krystallspitzen, und durch und durch zu einer Krystallmasse erstarrt; sie waren aus dem Anhydrid in Abietinsäurehydrat übergegangen.

Eigenschaften und Analyse des Anhydrids. — Reines Colophonium bietet die Eigenschaften des Anhydrids dar, besser noch die vorerwähnten farblosen Harzausschwitzungen. Dieselben wurden in gröfserer Menge gesammelt, im Wasserbade erwärmt zur Verflüchtigung des ätherischen Oeles, bis die Masse nicht mehr an Gewicht verlor. So ist das Anhydrid ein gelbes sprödes klares Harz, das sich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht löst und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser milchig gefällt wird. Zwischen 90 bis 100° C. ist es schon weich, bei 100° dickflüssig, auch nachdem das ätherische Oel entfernt ist, zum Unterschiede von der krystallisirten Säure, die 100° C. ohne Veränderung aushält und erst bei 165° C. schmilzt.

Bei Behandlung mit Alkalien oder beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Metallsalzen bilden sich unter Wasseraufnahme abietinsaure Salze.

Folgende Resultate sind das Mittel aus zwei Verbrennungen, von denen die eine mit dem Harze von Pinus Abies, die andere mit dem von Pinus Larix ausgeführt wurde :

	berechnet		gefunden
Є	44	80,73	80,23
H	62	9,48	9,87
Θ	4	9,79	9,90 *).

Es wurde hierbei etwas zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff gefunden, und zwar defshalb, weil es schwer ist, ganz reines Anhydrid zu bekommen; immer enthält es

*) Die Substanz war aschefrei.

schon etwas Abietinsäure, die sich noch vermehrt, so wie nicht während der Behandlung sorgfältig jede feuchte Luft vermieden wird *).

Wir sehen daraus, die *Natur des Colophoniums*, d. h. der aus Abietineen nach Verletzung des Stammes ausfliefsenden und dann zur Verflüchtigung des ätherischen Oeles geschmolzenen Harzmassen, ist eine wesentlich andere und namentlich viel einfachere, als man bisher annahm. Es ist nicht ein Gemenge von mehreren isomeren Säuren (*Sylvin-*, *Pimar-*, *Pininsäure*) nebst indifferenten Harzen, sondern besteht der überwiegenden Hauptmasse nach (über 90 pC.) aus dem Anhydrid der Abietinsäure.

Es war und ist noch immer eine für die Pflanzenphysiologie interessante Frage: die Bildung von Harzen aus den ätherischen Oelen. Mehrfach haben Chemiker die verschiedensten Oxydationsmittel auf ätherische Oele einwirken lassen, aber ohne das gewünschte Resultat, d. h. die Ueberführung in Harzsäuren zu erreichen. Da nun, wie wir erst gesehen haben, es im Pflanzenleibe der Coniferen gar nicht zur Bildung von einer Harzsäure kommt, sondern diese Bil-

---

*) Die *Sylvinsäure* von Unverdorben, Rose u. s. w. war unvollständig gereinigte Abietinsäure l. c. Der *Pininsäure* ist jedes materielle Substrat entzogen; sie sollte amorph, dem Colophonium ähnlich sein, einen niederen Schmelzpunkt besitzen u. s. w. und war jener Theil des Colophoniums, der sich zuerst mit wenig kaltem Alkohol ausziehen liefs (Unverdorben). Diefs zeigt alles, dafs sie nichts anderes war als wirkliches Colophonium, auf das der wasserhaltige Alkohol noch nicht verändernd eingewirkt hat, also Abietinsäureanhydrid. Wurde nun die angebliche Pininsäure mit Alkalien behandelt oder mit Metallsalzen zusammengebracht, so erhielt man Niederschläge von unreinen abietinsauren Salzen, die man nun mit den ebenfalls unreinen s. g. sylvinsauren isomer hielt. Die Pininsäure ist demnach zu streichen. Die *Pimarsäure* habe ich noch nicht in Händen gehabt, aber nach den vorhandenen Mittheilungen halte ich sie ebenfalls für nichts anderes als Abietinsäure.

dung beim Anhydrid stehen bleibt, so ist obige Frage in so weit zu modificiren. Aber auch die Bildung des Anhydrids ist bei weitem nicht so einfach, als gewisse gebräuchliche Gleichungen es ausdrücken sollen. Dabei hatte man immer die alte unrichtige Formel $C_{20}H_{30}O_2$ für die aus dem Colophonium sich bildende Säure im Auge, welche gerade den doppelten Kohlenstoffgehalt von 1 Molecul Terpentinöl enthält :

$$2\,C_{10}H_{16} + 3\,O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O.$$

Da die im Coniferenharze vorkommende Säure resp. deren Anhydrid aber nicht C_{20}, auch nicht $n(C_{20})$ enthält, so mufs wohl dieser Vorgang der Harzbildung in den Pflanzen, wenn er überhaupt vorkommt, ein complicirterer sein.

Ein Versuch, der am Meisten hierher gezogen zu werden verdient, ist die bekannte Verharzung von Terpentinöl in dünneren Schichten, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt werden. Um diesen Vorgang genauer kennen zu lernen, liefs ich rectificirtes Terpentinöl in flachen Schalen durch einige Wochen der Luft ausgesetzt. Die zäh und gelb gewordene Masse wurde mit Wasser bis zur Verflüchtigung alles Oeles gekocht und hatte nach dem Schmelzen im Wasserbade (sie wurde darin dickflüssig wie das Anhydrid) ganz das Aussehen von Colophonium. Trotzdem gelang es mir nicht, Abietinsäure-Krystalle daraus zu gewinnen. Das Wasser, mit dem die Harzmasse gekocht worden war, enthielt reichlich Ameisensäure, die wohl einen analogen Ursprung hatte wie die, welche Redtenbacher im gährenden Kiefernadelreisig auffand.

Diese Versuche habe ich vor einiger Zeit in Prof. Gottlieb's Laboratorium in Graz ausgeführt.

Heidelberg, im Juni 1864.

Ueber die directe Bildung des Formamids aus ameisensaurem Ammoniak;

von *Lorin* *).

Im vergangenen Jahre hat Hofmann die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Formamid gelenkt, dessen Existenz bis dahin geleugnet worden war; er erhielt diesen Körper, indem er Ammoniak auf Ameisensäure-Aether einwirken liefs, und er hat die meisten characteristischen Eigenschaften desselben kennen gelehrt. Doch hat der Erfolg seines Versuchs ihn nicht veranlafst, das Formamid aus dem ameisensauren Ammoniak darzustellen. Nach der Veröffentlichung der Entdeckung Hofmann's hat Berend diese Lücke auszufüllen gesucht; es gelang ihm nicht, das Formamid direct zu erhalten, aber er war glücklicher, indem er noch Harnstoff mit dazu nahm, da dieser Körper, wegen seiner Neigung sich zu kohlensaurem Ammoniak umzuwandeln, dahin wirkt, dem ameisensauren Ammoniak Wasser zu entziehen und Formamid entstehen zu lassen. Ich war mit den hier zu beschreibenden Versuchen beschäftigt, als ich von Berend's Aufsatz Kenntnifs erhielt.

Ich habe gefunden, dafs man durch Destillation des ameisensauren Ammoniaks direct, und ohne noch einen Körper mitwirken zu lassen, Formamid erhalten kann. Dieses Salz beginnt bei 110° zu schmelzen, bei 140° zu sieden. Gegen 150° tritt Kohlenoxyd auf; es bildet sich in dem Mafse reichlicher, als die Temperatur steigt, und seine Entwickelung zeigt sich regelmäfsig bis zu dem Ende der Destillation. Die Analyse hat gezeigt, dafs es ganz rein ist, aufser in der Nähe von 210°; es ist ihm dann eine sehr kleine Menge Wasserstoffgas beigemengt. Die bis zu 180° übergehende Flüssigkeit

*) Compt. rend. LIX, 51.

riecht stark ammoniakalisch und enthält nur wenig Cyanwasserstoffsäure und Formamid. Die zwischen 180 und 200° aufgesammelte Flüssigkeit ist reich an Cyanwasserstoffsäure, wie diefs schon früher Pelouze nachgewiesen hat; sie enthält auch Formamid. Bei 195° ist die Flüssigkeit noch fast farblos; bald färbt sie sich strohgelb, ins Goldgelbe und später ins Rothe ziehend. Diese Flüssigkeit ist noch complicirter zusammengesetzt, denn sie enthält auch noch kohlensaures Ammoniak. Endlich wird die Flüssigkeit syrupartig, und der in der Retorte bleibende Rückstand, welcher dieselben Färbungen gezeigt hat, ist nun teigig, schmutzigbraun mit schwarzen Punkten. Diese humusartige Substanz ist der Azulminsäure analog, welche sich bekanntlich durch Zersetzung des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks bildet.

Durch Mischen der verschiedenen zwischen 160 und 200° übergegangenen Flüssigkeiten und Stehenlassen derselben über Schwefelsäurehydrat, bis der Gewichtsverlust von einem Tag zum anderen nur unerheblich war, erhielt ich zuletzt eine Flüssigkeit, deren Eigenschaften die des Formamids sind: sie ist fast farblos, geruchlos, sehr geneigt Wasser anzuziehen, im luftverdünnten Raume bei 140° sich im Sieden erhaltend, unter gewöhnlichem Luftdruck gegen 190° unter Spaltung zu Kohlenoxyd und Ammoniak und gleichzeitiger Bildung von Cyanwasserstoffsäure siedend. Es ist nicht unumgänglich nöthig, den Versuch mit trockenem ameisensaurem Ammoniak anzustellen; ich konnte auch noch Formamid erhalten bei der Destillation der Lösung dieses Salzes in seinem vier- bis fünffachen Gewichte Wasser.

Also, abgesehen von der Entwickelung des Kohlenoxyds, welches Gas man auf diese Art darstellen könnte: das trockene oder in Wasser gelöste ameisensaure Ammoniak giebt bei der Destillation, direct und ohne Dazwischenkunft eines anderen Körpers, Formamid.

Diese Versuche sind in der École de Pharmacie in Paris in Berthelot's Laboratorium ausgeführt.

Ausgegeben am 14. November 1864.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXII. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

16) Ueber Terephtalsäure und Camphresinsäure;

von *Hugo Schwanert.*

Nach meinen früheren Untersuchungen des Terpentinöls *) bildet sich bei 20 stündigem Kochen desselben mit 12 Th. concentrirter Salpetersäure aufser Camphresinsäure auch eine blafsgelbe, harzähnliche Substanz in geringer Menge, die theils schon während des Kochens, theils erst beim Mischen der hinreichend lange gekochten Mischung mit Wasser sich körnig und flockig abscheidet. Meine Untersuchungen waren damals hauptsächlich auf die hierbei sich bildende, gelöst bleibende Camphresinsäure gerichtet; die neben dieser gleichzeitig entstehende feste, blafsgelbe, harzähnliche Substanz prüfte ich nur auf Zusammensetzung und einige wenige Eigenschaften, und dabei gelangte ich zu dem Schlufs, dafs sie zwar ihrer Zusammensetzung nach *Insolinsäure* ($Є_9H_8Ө_4$) sei, die Hofmann **) durch Einwirkung einer Mischung von

*) Diese Annalen CXXVIII, 118.

**) Daselbst XCVII, 197.

saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure auf Cuminsäure, Cymen und Römisch-Kümmelöl erhalten hat, dafs sie aber nach vielen Eigenschaften auch für *Terephtalsäure* ($C_8H_6O_4$) gelten könne, die zuerst von Cailliot *) mittelst kochender Salpetersäure aus Terpentinöl dargestellt worden ist. Zwischen den von Hofmann für die Insolinsäure und den von Cailliot und neuerdings von Warren de la Rue und Hugo Müller **) für die Terephtalsäure angegebenen Eigenschaften sind kaum Verschiedenheiten aufzufinden; beide Säuren sollen sich im Aussehen, im Verhalten gegen Lösungsmittel, in ihrer Zersetzung bei erhöhter Temperatur fast vollständig gleichen; Warren de la Rue und Hugo Müller haben sogar die Identität von Terephtalsäure und Insolinsäure ausgesprochen. Es konnte demnach nur die Elementaranalyse entscheiden, ob die von mir aus Terpentinöl erhaltene Substanz die eine oder die andere Säure sei, und nach ihrem Resultat war sie allerdings Insolinsäure.

Dieses Resultat stimmte nicht mit dem von Cailliot erhaltenen überein; ich vermuthete defshalb um so mehr, dafs die von mir analysirte Substanz dennoch vielleicht nicht ganz reine Terephtalsäure gewesen sei, und nahm die Untersuchung derselben wieder auf, um sie darnach als die eine oder die andere Säure mit Sicherheit bezeichnen zu können.

Die bereits analysirte blafsgelbe, harzähnliche Substanz war in Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löslich; Wasser schied sie aus dieser, auch beim Erwärmen farblos bleibenden Lösung unverändert wieder aus. Sie gab beim Erhitzen Benzol und Kohlensäure. Aus ihrer Lösung in wässerigem Ammoniak durch Salpetersäure wieder gefällt, gewaschen und getrocknet,

*) Diese Annalen LXIV, 376.

**) Daselbst CXXI, 88.

war sie nach einer neuen Analyse wiederum wie Insolinsäure zusammengesetzt; und auch die mit ihr nach den von Hofmann für die Darstellung der insolinsauren Salze angegebenen Methoden dargestellten Baryum- und Silbersalze zeigten Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften der entsprechenden insolinsauren Salze.

So schien die Bildung der Insolinsäure aus Terpentinöl festzustehen. Allein wiederholt angestellte Versuche zur abermaligen Gewinnung dieser Säure aus Terpentinöl unter den früheren Verhältnissen haben ergeben, dafs sich dabei dennoch keine Insolinsäure, sondern Terephtalsäure neben Camphresinsäure bildet. Mithin ist die von mir früher erhaltene Säure nicht ganz reine Terephtalsäure gewesen; ihre Beimengungen waren selbst in die daraus dargestellten Salze übergegangen.

Wird *Terpentinöl* mit 12 Th. Salpetersäure (1,34 spec. Gew.) unter Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmafsregeln 20 Stunden gekocht, dann die Lösung mit 2 Vol. Wasser verdünnt, die ausgeschiedene flockige Substanz von der Camphresinsäurelösung abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in wässerigem Ammoniak gelöst, so fällt Salpetersäure aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung Terephtalsäure. Diese ist durch mehrmaliges Lösen in wässerigem Ammoniak und jedesmaliges Fällen aus dieser Lösung mit Salpetersäure rein zu erhalten; sie zeigt Zusammensetzung und alle Eigenschaften, die nach Cailliot und Warren de la Rue und Hugo Müller die Terephtalsäure besitzt.

Terephtalsäure bildet sich aber auch häufig neben Camphresinsäure bei längerer Einwirkung kochender concentrirter Salpetersäure auf andere flüchtige Oele, und zwar nicht nur auf solche, die mit Terpentinöl isomer sind, sondern auch auf sauerstoffhaltige. Mehrere derjenigen Oele, aus denen ich Camphresinsäure dargestellt habe, gaben in deren Lösung

sich ausscheidende Terephtalsäure. In der Regel ist jedoch die so gewonnene Terephtalsäure durch Lösen in wässerigem Ammoniak und Fällen aus dieser Lösung mit Salpetersäure nicht rein zu gewinnen, sondern sie mufs in den gut krystallisirenden Methyl- oder Aethyläther übergeführt und aus diesem wieder durch Kochen desselben mit Natronlauge und Mischen der erhaltenen Lösung mit Salpetersäure ausgeschieden werden.

Citronenöl ($G_{10}H_{16}$) giebt bei 20 stündigem Kochen mit concentrirter Salpetersäure, wie schon früher angegeben *), eine Camphresinsäurelösung, aus der sich erst beim Mischen mit Wasser wenige blafsgelbe Flocken ausscheiden. Aus deren Lösung in wässerigem Ammoniak fällt Salpetersäure Terephtalsäure, die zur Reinigung nicht erst in einen Aether verwandelt und aus diesem wieder abgeschieden zu werden braucht.

Cajeputöl ($G_{10}H_{18}\Theta$) verhält sich gegen kochende Salpetersäure, wie schon früher angegeben **), wie Citronenöl; die neben Camphresinsäure daraus entstehende kleine Menge Terephtalsäure ist leicht wie die aus Citronenöl gewonnene zu reinigen.

Römisch-Kümmelöl giebt beim Einwirken kochender concentrirter Salpetersäure unter den erwähnten Verhältnissen neben Toluyl- und Cuminsäure und deren Nitroverbindungen nicht wenig Terephtalsäure. Schon bei gelindem Erwärmen des Oeles mit 12 Th. Salpetersäure (1,34 spec. Gew.) erfolgt heftige Reaction unter Untersalpetersäureentwicklung; bei fortgesetztem Sieden der Mischung wird das Oel bald gelöst, und nicht lange nachher beginnt in der

*) Diese Annalen CXXVIII, 122.

**) Daselbst CXXVIII, 111.

siedenden gelbbraunen Lösung sich Terephtalsäure in blafsgelben, theilweise den Wandungen der Retorte anhängenden Flocken und Körnchen auszuscheiden. Wird die Lösung nach 20 stündigem Kochen etwa bis zur Hälfte ihres ursprünglichen Volumens concentrirt, so scheidet sie beim Erkalten aufserdem noch Toluyl- und Cuminsäure und deren Nitroverbindungen aus.

Die Löslichkeit der Toluyl- und Cuminsäure, so wie ihrer Nitroverbindungen in Weingeist, und die Unlöslichkeit der Terephtalsäure in demselben Lösungsmittel, gestatten die Trennung der letzteren von den ersteren. Die in der erkalteten Lösung zusammen ausgeschiedenen Säuren brauchen nur abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit absolutem Weingeist ausgekocht zu werden, so bleibt die Terephtalsäure zurück. Diese läfst sich jedoch nicht einfach durch Lösen in wässerigem Ammoniak und Fällen dieser Lösung mit Salpetersäure rein gewinnen; stets ist und bleibt ihr Gehalt an C und H gröfser, als ihn Terephtalsäure verlangt, und nicht selten ist er genau so grofs, als ihn Insolinsäure besitzen soll. Zur Reinigung dieser Säure bedarf es ihrer Umwandlung in den Methyläther und dessen Zerlegung mit kochender Natronlauge.

Dieselbe Säure, als *Cuminocyminsäure* bezeichnet, hat wahrscheinlich schon Persoz *) bei der Behandlung des Römisch-Kümmelöls mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhalten; wenigstens stimmen die von ihm angeführten Eigenschaften dieser Säure mit denen der Terephtalsäure überein. Hofmann hat unter gleichen Umständen Insolinsäure gewonnen; Warren de la Rue und Hugo Müller haben aber Terephtalsäure erhalten und auch nach

*) J. pr. Chem. XXV, 59.

meinen Untersuchungen bildet sich Terephtalsäure und keine Insolinsäure.

Wird Römisch-Kümmelöl ganz in der von Hofmann angeführten Weise mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure behandelt, die nach dem Kochen der Mischung als mehliges weifses Pulver aufschwimmende Säure in das Ammoniumsalz verwandelt und aus dessen Lösung die Säure wieder mit Salzsäure abgeschieden, so zeigt sie sich hinsichtlich ihres Gehalts an C fast immer wie Insolinsäure zusammengesetzt, während doch ihr Gehalt an H den der Isolinsäure nicht erreicht, sondern nur wenig gröfser als der der Terephtalsäure ist. Auch Hofmann hat den H-Gehalt seiner Insolinsäure stets geringer gefunden, als ihn deren Formel verlangt. Wird aber die gewonnene Säure in den Methyläther umgewandelt und aus diesem wieder abgeschieden, so zeigt sie Zusammensetzung und Eigenschaften der Terephtalsäure.

Bei Vergleichung der Darstellungsmethoden reiner Terephtalsäure aus Römisch-Kümmelöl mittelst Salpetersäure oder mittelst sauren chromsauren Kaliums und Schwefelsäure ziehe ich erstere der letzteren vor.

Beide Bestandtheile des Römisch-Kümmelöls, Cymen und Cuminol, liefern beim Einwirken kochender concentrirter Salpetersäure Terephtalsäure. Aber während aus Cymen neben Terephtalsäure noch Toluylsäure und Camphresinsäure gebildet werden, liefert Cuminol nur noch Cuminsäure und keine Camphresinsäure.

Bei langem Erhitzen des aus Römisch-Kümmelöl abgeschiedenen Cymens mit verdünnter Salpetersäure hatte schon Noad *) die entstehende Toluylsäure mit einer gelben har-

*) Diese Annalen LXIII, 289.

zigen Substanz gemengt erhalten, und bei mehrmaligem Destilliren des Cymens mit rauchender Salpetersäure, besonders wenn diese nicht von höchster Concentration war, neben Nitrotoluylsäure eine indifferente krystallinische Substanz entstehen sehen. Noad hat diese Producte nicht untersucht; es ist unentschieden, ob sie etwa Terephtalsäure waren. Aber Warren de la Rue und Hugo Müller haben bestimmt ausgesprochen, dafs sich Terephtalsäure in geringer Menge aus Cymen beim Einwirken von Salpetersäure neben Toluylsäure, oder von rauchender Salpetersäure neben Nitrotoluylsäure bilde. Ich kann ihren Ausspruch bestätigen, zugleich aber hinzufügen, dafs aufserdem nicht unbedeutende Mengen Camphresinsäure entstehen.

Wird *Cymen* in kleinen Portionen mit 10 bis 12 Th. concentrirter Salpetersäure wie Römisch-Kümmelöl selbst behandelt, so scheiden sich in der Lösung Terephtalsäure und nach dem Concentriren der Lösung auch Toluyl- und Nitrotoluylsäure aus. Die beiden letzteren Säuren werden von Weingeist gelöst; die ungelöst bleibende Terephtalsäure aber wird rein erhalten, wenn sie in den Methyläther verwandelt und aus diesem wieder ausgeschieden wird.

Die von den drei Säuren abfiltrirte gelbe Lösung, welche bei weiterem Verdunsten zuerst noch etwas Toluylsäure ausscheidet und zuletzt syrupdick wird, besteht im Wesentlichen aus Camphresinsäure. Das damit dargestellte Bleisalz enthält 55,68 pC. Pb, ist demnach camphresinsaures Blei ($\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{11}\mathrm{Pb}_3\Theta_7$ = 56,14 pC. Pb berechnet); die daraus dargestellte Säure zeigt die Eigenschaften der Camphresinsäure.

Aus *Cuminol* kann in derselben Weise, wie aus Cymen, Terephtalsäure gewonnen werden. Vielleicht ist sie schon ein Bestandtheil des Harzes gewesen, welches Gerhardt

und Cahours *) beim Erwärmen des Cuminols mit rauchender und selbst mit schwächerer Salpetersäure neben Nitrocuminsäure erhielten, oder dieses nicht weiter untersuchte Harz hätte vielleicht bei längerem Einwirken von Salpetersäure in Terephtalsäure übergehen können. Jedenfalls liefs sich ihre Bildung mittelst Salpetersäure von vornherein annehmen, da schon Warren de la Rue und Hugo Müller aus Cuminol Terephtalsäure mittelst Chromsäure erhalten haben. Die Menge der sich aus einer siedenden Mischung von Cuminol mit 10 bis 12 Th. concentrirter Salpetersäure abscheidenden Terephtalsäure ist verhältnifsmäfsig gröfser, als die aus einer gleichen Menge Cymen gewonnene, wahrscheinlich weil hier auch die gleichzeitig entstehende Cuminsäure beim längeren Einwirken von Salpetersäure Terephtalsäure liefert. Ihre Trennung von gleichzeitig gebildeter Cuminsäure und Nitrocuminsäure wird eben so wie ihre Reinigung in derselben Weise erreicht, wie es für Terephtalsäure aus Cymen angegeben ist.

Die von der Terephtal- und Cuminsäure abfiltrirte Lösung giebt beim Verdunsten noch etwas Cuminsäure, aber keine Camphresinsäure.

Thymianöl liefert gleichfalls bei längerem Einwirken von 12 Th. concentrirter Salpetersäure etwas Terephtalsäure und viel Camphresinsäure. Die Einwirkung der Säure auf das Oel ist sehr heftig; die rasch erfolgende Lösung des Oeles scheidet schon während ihres Siedens Terephtalsäure aus. Aber selbst durch mehrmaliges Umwandeln der so erhaltenen Terephtalsäure in das Ammoniumsalz und jedesmaliges Ausscheiden aus dessen Lösung läfst sie sich nicht rein erhalten; sie erscheint ganz weifs, besitzt aber für Terephtalsäure

*) Diese Annalen XXXVIII, 74.

stets einen zu hohen C-Gehalt und hat oft genau die procentische Zusammensetzung von Hofmann's Insolinsäure.

Bei dem Versuche, diese Terephtalsäure in den Aethyläther (s. diesen) umzuwandeln, wird allerdings etwas fester krystallinischer Terephtalsäure-Aethyläther erhalten. Aber er krystallisirt aus einer syrupdicken Mutterlauge, die nicht weiter krystallisirbar ist und sich dadurch von den Mutterlaugen der aus Terpentinöl und Römisch-Kümmelöl dargestellten Terephtalsäure-Aethyläther unterscheidet, die ganz auskrystallisiren, nur festen krystallisirten Aether liefern.

Wird der aus Thymianöl gewonnene Terephtalsäure-Aethyläther mit kochender Natronlauge zersetzt, so scheidet Salpetersäure aus der Lösung reine Terephtalsäure aus. Wird dagegen die nicht weiter krystallisirende Mutterlauge des aus Thymianöl gewonnenen Terephtalsäure-Aethyläthers eben so mit Natronlauge zersetzt, so scheidet Salpetersäure aus der Lösung eine der Terephtalsäure gleichende, aber *wie* Hofmann's *Insolinsäure zusammengesetzte Säure* aus.

Obgleich die Mutterlaugen des aus Thymianöl gewonnenen Terephtalsäure-Aethyläthers nicht rein erhalten werden konnten, um sie nach einer Analyse als Insolinsäure-Aethyläther bezeichnen zu können, obgleich ihre Eigenschaften nicht mit denen des Insolinsäure-Aethyläthers verglichen werden konnten, dessen Existenz Hofmann ohne Angabe seiner Eigenschaften erwähnt, so läfst sie sich doch nach der daraus erhaltenen Säure als Insolinsäure-Aethyläther ansehen und die Bildung von Insolinsäure neben Terephtalsäure aus Thymianöl mittelst Salpetersäure annehmen. Anhaltspunkte für diese Annahme bieten nicht die übereinstimmenden physikalischen Eigenschaften beider Säuren, aber die Analyse der zu wiederholten Malen direct aus Thymianöl und aus den Mutterlaugen des auskrystallisirten Aethyläthers dargestellten Säuren;

danach müfste erstere allerdings vorzugsweise Insolinsäure, letztere reine Insolinsäure sein.

Die beim Kochen des Thymianöls mit concentrirter Salpetersäure erhaltene und von den ausgeschiedenen festen Säuren abfiltrirte Lösung giebt beim Verdunsten einen dicken, zähen Rückstand, der in bekannter Weise gereinigt alle Eigenschaften der Camphresinsäure besitzt. Das damit dargestellte Bleisalz enthält 56,60 pC. Pb, ist demnach camphresinsaures Blei ($C_{10}H_{11}Pb_3\Theta_7$ = 56,14 pC. Pb berechnet).

In dem zu diesen Untersuchungen verwendeten Thymianöl war nach dem Siedepunkt zu urtheilen die Menge des Thymens ($C_{10}H_{16}$) über die des Thymols ($C_{10}H_{14}\Theta$) überwiegend, und die Menge des Cymens so gering, dafs die Entstehung der Säuren aus Thymianöl nicht durch seinen Cymengehalt bedingt sein konnte. Durch directe Versuche wurde auch festgestellt, dafs Thymen selbst beim Einwirken heifser concentrirter Salpetersäure neben insolinsäurehaltiger Terephtalsäure auch Camphresinsäure liefere, während Thymol bei gleichen Verhältnissen keine dieser Säuren giebt.

Thymen war aus Thymianöl nach Lallemand *) dargestellt durch fractionirte Destillation desselben, Schütteln des zwischen 160 und 175^0 übergegangenen Destillats mit concentrirter Natronlauge und Rectificiren des dabei ungelöst gebliebenen, mit Chlorcalcium entwässerten Oeles. Heifse concentrirte Salpetersäure wirkte darauf eben so ein, wie auf Thymianöl; die dabei gebildete feste Säure zeigte stets einen für Terephtalsäure zu hohen, der Insolinsäure fast genau entsprechenden C-Gehalt. Sie gab einen krystallisirenden Terephtalsäure-Methyläther und dessen Mutterlauge beim

*) Diese Annalen CII, 119.

Zersetzen mit Natronlauge und Fällen der Lösung mit Salpetersäure eine der Insolinsäure gleich zusammengesetzte Säure.

Die beim Kochen des Thymens mit Salpetersäure erhaltene und von den ausgeschiedenen festen Säuren abfiltrirte Lösung enthält Camphresinsäure. Das damit dargestellte Bleisalz enthält 56,31 pC. Pb, ist demnach camphresinsaures Blei ($C_{10}H_{11}Pb_3O_7$ = 56,14 pC. Pb berechnet).

Thymol war nach Lallemand *) aus der beim Schütteln des Thymianöls mit Natronlauge erhaltenen Lösung mit Salzsäure abgeschieden, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Doveri **) hatte aus dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Thymianöls beim Kochen mit Salpetersäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Untersalpetersäure ein Harz erhalten, Lallemand später unter gleichen Umständen die Bildung von Harz, Oxalsäure und zweier Nitrosäuren, der Di- und Trinitrothyminsäure beobachtet. Dafs das von Beiden erhaltene Harz keine Terephtalsäure war, ist anzunehmen, da mir die Darstellung derselben nicht gelungen ist. Wie auch Lallemand bemerkt wirkt Salpetersäure heftig auf Thymol ein; es erfolgt bei längerem Kochen der Mischung bald vollständige Lösung, die aber keine festen Säuren ausscheidet und keine Camphresinsäure enthält.

Die aus den angeführten flüchtigen Oelen dargestellte Terephtalsäure zeigte folgende Zusammensetzung :

I. Aus *Terpentinöl* :

0,192 Grm. gaben 0,407 CO_2 und 0,072 H_2O.

II. Aus *Citronenöl* :

0,238 Grm. gaben 0,502 CO_2 und 0,088 H_2O.

---

*) Diese Annalen CI, 120.

**) Diese Annalen LXIV, 374.

III. Aus *Cajeputöl* :
0,211 Grm. gaben 0,449 CO_2 und 0,078 H_2O.

IV. Aus *Römisch-Kümmelöl mit* NHO_3 :
0,3385 Grm. gaben 0,718 CO_2 und 0,1165 H_2O.

V. Aus *Römisch-Kümmelöl mit* CrH_2O_4 :
0,147 Grm. gaben 0,315 CO_2 und 0,055 H_2O.

VI. Aus *Cymen* :
0,2225 Grm. gaben 0,475 CO_2 und 0,0795 H_2O.

VII. Aus *Cuminol* :
0,207 Grm. gaben 0,4425 CO_2 und 0,073 H_2O.

VIII. Aus *Thymianöl* :
0,124 Grm. gaben 0,264 CO_2 und 0,043 H_2O.

Terephtal-säure	berechnet	gefunden							
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_8	57,83	57,81	57,52	58,03	57,84	58,44	58,22	58,36	58,06
H_6	3,62	4,16	4,10	4,10	3,82	4,15	3,97	3,91	3,85
O_4	38,55	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_8H_6O_4$	100,00.								

I. *Aus Thymianöl direct durch Salpetersäure erhaltene Säure* :
a. 0,192 Grm. gaben 0,418 CO_2 und 0,0775 H_2O.
b. 0,217 Grm. gaben 0,4725 CO_2 und 0,0875 H_2O.

II. *Aus Thymen direct durch Salpetersäure erhaltene Säure* :
a. 0,196 Grm. gaben 0,430 CO_2 und 0,0775 H_2O.
b. 0,2055 Grm. gaben 0,450 CO_2 und 0,080 H_2O.

III. *Aus der Mutterlauge des Terephtalsäure-Aethyläthers von Thymianöl erhaltene Säure* :
a. 0,144 Grm. gaben 0,3155 CO_2 und 0,060 H_2O.
b. 0,1545 Grm. gaben 0,339 CO_2 und 0,0625 H_2O.

Insolin-säure	berechnet	gefunden					
		I.		II.		III.	
		a.	b.	a.	b.	a.	b.
C_9	60,00	59,37	59,38	59,83	59,72	59,75	59,84
H_8	4,44	4,48	4,48	4,39	4,33	4,63	4,49
O_4	35,56	—	—	—	—	—	—
$C_9H_8O_4$	100,00.						

Terephtalsäure-Methyläther $C_8H_4(CH_3)_2O_4$. — Wird 1 Th. Terephtalsäure mit 2,6 Th. Phosphorchlorid in einer Retorte gemengt und das Gemenge einige Zeit auf dem Wasserbade

erwärmt, so geht es bald unter Salzsäureentwickelung in eine blafsgelbe Flüssigkeit über, von der beim Erhitzen Phosphoroxychlorid und Salzsäure abdestilliren. Aus dem Rückstande scheidet sich beim Erkalten *Chlorterephtalyl* in langen weifsen Nadeln aus. Bei allmäligem Mischen desselben mit 2 Th. Methylalkohol erfolgt unter Erhitzung der Mischung die Bildung des Methyläthers; die Mischung erstarrt beim Erkalten krystallinisch; die krystallinische Masse löst sich in heifsem Weingeist und aus dieser mit Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt beim Erkalten Terephtalsäure-Methyläther aus.

Weifse, prismatische, geruch- und geschmacklose Krystalle, die bei 140° schmelzen, bei 138° wieder erstarren, beim Erhitzen unzersetzt sublimiren, in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich sind. Zerlegt sich beim Kochen mit Natronlauge, und die entstehende Lösung scheidet beim Mischen mit Säuren Terephtalsäure aus.

I. Aus *Römisch-Kümmelöl* :

a. 0,142 Grm. gaben 0,322 $ЄΘ_2$ und 0,067 $H_2Θ$.

b. 0,303 Grm. gaben 0,685 $ЄΘ_2$ und 0,145 $H_2Θ$.

II. Aus *Thymen* :

0,185 Grm. gaben 0,4195 $ЄΘ_2$ und 0,091 $H_2Θ$.

		gefunden		
		I.		II.
	berechnet	a.	b.	
$Є_{10}$	61,85	61,84	61,65	61,84
H_{10}	5,15	5,24	5,31	5,45
$Θ_4$	33,00	—	—	—
$Є_8H_4(ЄH_3)_2Θ_4$	100,00.			

Terephtalsäure-Aethyläther $Є_8H_4(Є_2H_5)_2Θ_4$. — Wie der Methyläther aus Chlorterephtalyl und Aethylalkohol dargestellt.

Weifse, prismatische, geruch- und geschmacklose Krystalle, die bei 44° schmelzen, bei 29° wieder erstarren, in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich sind. Zerlegt sich mit kochender Natronlauge wie der Methyläther.

I. Aus *Cuminol* :

0,190 Grm. gaben 0,451 CO_2 und 0,111 H_2O.

II. Aus *Thymianöl* :

a. 0,230 Grm. gaben 0,547 CO_2 und 0,134 H_2O.

b. 0,1765 Grm. gaben 0,4195 CO_2 und 0,112 H_2O.

		gefunden		
		I.	II.	
	berechnet		a.	b.
C_{12}	64,86	64,73	64,86	64,82
H_{14}	6,31	6,47	6,46	7,05
O_4	28,83	—	—	—
$C_8H_4(C_2H_5)_2O_4$	100,00.			

Vorstehende Untersuchungen ergeben, dafs die früher von mir aus Terpentinöl erhaltene Säure nicht Insolinsäure, sondern Terephtalsäure gewesen ist; sie bestätigen die bereits von Warren de la Rue und Hugo Müller gemachte Beobachtung der Bildung von Terephtalsäure aus Römisch-Kümmelöl unter Umständen, unter denen früher Hofmann Insolinsäure gewonnen hat, und zeigen die Bildung der Terephtalsäure aus demselben Oel beim Einwirken kochender Salpetersäure; sie lassen es höchst wahrscheinlich erscheinen, dafs durch Salpetersäure aus Thymianöl oder Thymen neben Terephtalsäure auch eine derselben homologe Säure gebildet werde, die in ihrer Zusammensetzung mit Hofmann's Insolinsäure übereinstimmt, und sie gestatten endlich die Annahme, dafs Terephtalsäure oft neben Camphresinsäure beim Einwirken heifser concentrirter Salpetersäure aus vielen flüchtigen Oelen entsteht, die sonst in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden sind. Bisher habe ich folgende Oele auf eine derartige Zersetzung geprüft :

$C_{10}H_{14}$ Cymen
$C_{10}H_{16}$ Terpentinöl
$C_{10}H_{16}$ Citronenöl
$C_{10}H_{16}$ Thymen
$C_{10}H_{18}O$ Cajeputöl
} geben Terephtalsäure und Camphresinsäure;

$C_{10}H_{12}O$ Cuminol giebt Terephtalsäure, aber keine Camphresinsäure;

$C_{10}H_{16}O$ Campher
$C_{10}H_{16}O$ Campheröl
$C_{10}H_{16}O$ Wermuthöl
$C_{10}H_{18}O$ Borneol
$C_{10}H_{20}O$ Pfeffermünzöl
} geben keine Terephtalsäure, aber Camphresinsäure;

$C_{10}H_{14}O$ Thymol giebt keine Terephtalsäure und keine Camphresinsäure.

Greifswald, den 18. Juni 1864.

---

17) Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Hippursäure;

von *Robert Otto.*

Ich habe mich seit einiger Zeit mit dem Studium der Producte beschäftigt, welche durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hippursäure entstehen. Nachdem ich auf der diesjährigen Naturforscherversammlung zu Giefsen der chemischen Section meine bis dahin erzielten Resultate mitgetheilt hatte, erfuhr ich, dafs im Laboratorium des Prof. Kolbe in Marburg ähnliche Versuche im Gange seien. Dieser Umstand nöthigt mich, meine Ergebnisse in einer vorläufigen Notiz zu publiciren, obgleich es ursprünglich in meiner Absicht lag, mich von der Richtigkeit der im Laufe der Untersuchung erhaltenen oft unerwarteten Thatsachen vor ihrer Publication durch mehrfach wiederholte experimentelle Prüfung vollkommen zu überzeugen.

Wenn man Hippursäure in concentrirter Kalilauge löst und nach und nach Natriumamalgam einträgt, so bemerkt man Anfangs keine Einwirkung, der Wasserstoff entweicht stürmisch; mit der Zunahme der Alkalinität der Flüssigkeit jedoch wird die Wasserstoffentwickelung träge und schliefslich

nimmt man kaum noch eine solche wahr. Hat man genug Natriumamalgam eingetragen, so scheidet verdünnte Schwefelsäure aus der alkalischen Flüssigkeit nicht mehr krystallinische Hippursäure, sondern einen ölförmigen Körper aus. Dieses Oel, welches man durch Waschen mit Wasser von anhängender freier Schwefelsäure und schwefelsaurem Natrium reinigt, läfst sich durch Aether in zwei Verbindungen zerlegen, von welchen die eine in diesem löslich, die andere darin unlöslich ist.

Der in Aether unlösliche Theil besitzt die Zusammensetzung $\mathrm{C_{18}H_{24}N_2O_6}$; er ist entstanden durch Addition von 6 Atomen Wasserstoff zu 2 Molecülen Hippursäure, ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol und in Alkalien. Die Lösung in Alkali giebt mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt er sich in Glycocoll und ein braunes ölförmiges Product von unangenehmem Geruch nach der Gleichung

$$\mathrm{C_{18}H_{24}N_2O_6 + H_2O + 2\,HCl = 2\,(C_2H_5NO_2,\ HCl) + C_{14}H_{16}O_3}.$$

Das Oel $\mathrm{C_{14}H_{16}O_3}$ liefert beim Kochen mit Baryt ein in Wasser lösliches krystallisirendes Salz von der Formel $\mathrm{C_{14}H_{14}Ba_2O_3}$ und ein in Wasser unlösliches, aber in viel Weingeist lösliches harzartiges Salz, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt wurde.

Der zweite in Aether, auch in Weingeist leicht lösliche Theil besitzt die Zusammensetzung $\mathrm{C_{16}H_{19}NO_4}$; er ist entstanden durch Austritt von 1 Glycocoll aus dem in Aether unlöslichen Producte, nach Formel :

$$\mathrm{C_{18}H_{24}N_2O_6 - C_2H_5NO_2 = C_{16}H_{19}NO_4}.$$

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt sich die Verbindung in Glycocoll, Benzylchlorür und eine Säure nach Gleichung :

$$\mathrm{2\,(C_{16}H_{19}NO_4) + 4\,HCl = 2\,(C_2H_5NO_2,\ HCl) + C_{14}H_{14}O_3 + 2\,(C_7H_7Cl) + H_2O}.$$

Das Benzylchlorür siedet bei 175 bis 176°, giebt beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak Tribenzylamin, mit weingeistigem Kali bei 185° siedenden Aethylbenzyläther.

$C_{14}H_{14}O_3$ ist eine der Benzoësäure sehr ähnliche krystallisirende Säure, die mit Kalk, Baryt u. s. w. krystallisirende Salze von der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}Me_2O_5$ liefert.

In der von den beiden Verbindungen $C_{18}H_{24}N_2O_6$ und $C_{16}H_{19}NO_4$ getrennten sauren Flüssigkeit ist, aufser Glaubersalz, schwefelsaures Glycocoll enthalten.

Aufser den beschriebenen Producten scheinen durch die Einwirkung des Wasserstoffs noch andere Zwischenproducte zu entstehen. In *einer* Phase der Zersetzung nimmt man einen deutlichen Geruch nach Bittermandelöl wahr und aus der das Glaubersalz und schwefelsaure Glycocoll enthaltenden Flüssigkeit scheidet sich beim Eindampfen ein ölförmiger, nach und nach aber krystallinisch werdender Körper aus, dessen Analyse zu der Formel $C_{18}H_{20}N_2O_6$ führte.

Ich bin im Begriff die beschriebenen Körper durch Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte im Systeme zu fixiren und ähnlich zusammengesetzte Säuren, die Salicylursäure, die Benzoglycolsäure und die Benzomilchsäure, der Einwirkung von Natriumamalgam zu unterwerfen. Das Auftreten des Benzylchlorürs scheint mir das meiste Interesse darzubieten und ich hoffe auf diese Weise Homologe desselben darstellen zu können.

Dafs die Benzoglycolsäure durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung in ein aus derselben durch Schwefelsäure abscheidbares Oel übergeführt wird, welches beim Kochen mit Salzsäure einen flüchtigen Kohlenwasserstoff liefert, habe ich bereits durch Versuche constatirt.

Ueber die aus Hippursäure entstehenden Producte werde ich demnächst Ausführlicheres berichten.

Greifswald, Anfang October 1864.

Ueber das jodwasserstoffsaure Butylen und das Butylenhydrat;

von *V. de Luynes* *).

Die Versuche von Wurtz haben die Fälle von Isomerie nachgewiesen, welche das jodwasserstoffsaure Amylen und das Amylenhydrat gegenüber dem Jodamyl und dem Amylhydrat zeigen. Ich habe angekündigt, dafs das jodwasserstoffsaure Butylen und das Butylenhydrat, wie diese Verbindungen als Derivate des Erythrits erhalten werden, ähnliche Beziehungen gegenüber dem Jodbutyl und dem Butylhydrat zeigen. Ich theile hier neue Beobachtungen mit, welche diese Analogie vollständiger ersehen lassen.

1) Ich habe bereits die Darstellung und die Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Butylens kennen gelehrt. Seine hauptsächlichsten Eigenschaften sind folgende.

Frisch dargestellt ist es farblos, aber es färbt sich im Lichte rasch; es siedet bei 117 bis 118°, und besitzt also denselben Siedepunkt wie das Jodbutyl; sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 1,632, bei 20° = 1,604, während das des Jodbutyls nach Wurtz bei 19° = 1,604 ist.

Das Brom wirkt energisch auf das jodwasserstoffsaure Butylen ein; Jod und Bromwasserstoffsäure werden hierbei frei, und man erhält eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei 158° siedet und welche dieselbe Zusammensetzung wie das Brombutylen $C_8H_8Br_2$ besitzt; sie ergab 22,14 pC. C und 4,0 H; es berechnen sich 22,27 pC. C, 3,7 H und 74,03 Br.

Das Chlor wirkt in ähnlicher Weise ein und giebt ein bei etwa 120° siedendes Product, dessen specifisches Gewicht

*) Compt. rend. LVIII, 1089.

dem des Wassers sehr nahe kommt und welches Chlorbutylen $C_8H_8Cl_2$ zu sein scheint.

Natrium wirkt bei der Siedetemperatur langsam auf es ein; es entwickelt sich ein gasförmiges Product, welches ich noch nicht genauer untersucht habe.

Wässerige Kalilösung wirkt auf es nicht ein, aber alkoholische Kalilösung zersetzt es; es bildet sich hierbei Jodkalium und beim Erhitzen bis zum Sieden entwickelt sich Butylen, welches man über Wasser aufsammeln kann; es ist diefs ein elegantes und leichtes Verfahren, dieses Gas darzustellen.

Ich habe gesagt, dafs das jodwasserstoffsaure Butylen bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsaures Silber einwirkt; es bilden sich Butylen und essigsaures Butylen. Das essigsaure Butylen ist farblos, leichter als Wasser, von starkem und angenehmem aromatischem Geruch, welcher aber von dem so deutlichen Fruchtgeruch des essigsauren Butyls ganz verschieden ist. Es siedet bei 111 bis 113°; es ergab 61,5 pC. C und 10,9 H, während sich 62,1 pC. C und 10,3 pC. H berechnen.

Silberoxyd und jodwasserstoffsaures Butylen wirken bei gewöhnlicher Temperatur langsam auf einander ein, aber die Einwirkung erfolgt bei 100° vollständig; es bilden sich Jodsilber, Butylen, und eine verwickelt zusammengesetzte Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers. Das zwischen 95 und 100° übergehende Product ergab 65,3 pC. C und 13,4 H. Das Butylenhydrat enthält 64,9 pC. C und 13,5 H. Dafs der Kohlenstoffgehalt zu grofs gefunden wurde, rührt von der Anwesenheit einer kleinen Menge bei höheren Temperaturen siedender Producte her, unter welchen wahrscheinlich namentlich Butyläther enthalten ist. Das bei 105 bis 110° Uebergehende ergab 70,5 pC. C und 13,9 H.

Bei dem Einleiten von Butylen in eine bei 0° gesättigte Lösung von Jodwasserstoffsäure fand Absorption des Gases statt und ich erhielt eine bei 118° siedende Flüssigkeit von denselben Eigenschaften, wie die der aus dem Erythrit sich ableitenden Jodwasserstoffsäure-Verbindung; dieselbe ergab 25,9 pC. C und 5,2 H, während sich 26,1 pC. C, 4,9 H und 69,0 J berechnen.

II) Die beste Art der Darstellung des Butylenhydrats besteht darin, das essigsaure Butylen durch 25- bis 30stündiges Erhitzen mit einer concentrirten Kalilösung auf 100° zu zersetzen. Bei dem Oeffnen der Röhren, in welchen man die Einwirkung vor sich gehen liefs, entweicht kein Gas. Bei der Destillation erhält man Wasser und eine Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers; man setzt kohlensaures Kali zu, welches das in dem Wasser aufgelöste Butylenhydrat abscheidet, entwässert das letztere mittelst geschmolzenen kohlensauren Kali's und rectificirt es.

Das Butylenhydrat ist farblos; sein Geruch ist stark und durchdringend; sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 0,85; es siedet bei 96 bis 98°; es ist in bemerklicher Menge in Wasser löslich, und wird aus dieser Lösung durch kohlensaures Kali abgeschieden. Es löst Chlorcalcium auf; es wird durch Natrium angegriffen. Schwefelsäure schwärzt es beim Erwärmen und es entwickeln sich schweflige Säure und andere Producte, unter welchen Butylen zu sein scheint. Brom wirkt kräftig auf es ein und es entsteht ein Gemisch mehrerer Producte, das bei 130° zu sieden beginnt und dessen Siedepunkt später bis 158° steigt. Das Butylenhydrat absorbirt das jodwasserstoffsaure Gas unter Temperaturerhöhung, und es bildet sich eine Jodwasserstoffsäure-Verbindung, die mit dem jodwasserstoffsauren Butylen identisch ist und in derselben Weise, unter Bildung von Butylen und essigsaurem Butylen, auf essigsaures Silber einwirkt; während der Butyl-

alkohol unter denselben Umständen Jodbutyl giebt, das erst unter Mitwirkung der Wärme auf essigsaures Silber einwirkt und dabei, ohne dafs eine Spur Butylen entsteht, das von Wurtz dargestellte essigsaure Butyl bildet. Wird das Butylenhydrat in geschlossenen Röhren 4 bis 5 Stunden lang auf 240 bis 250° erhitzt, so spaltet es sich zu Wasser und Butylen; indem ich die Röhre in einer Kältemischung öffnete, konnte ich das Butylen isoliren, für welches ich die Eigenschaften constatirt habe.

Das Butylenhydrat gab bei der Analyse 64,33 pC. C, 13,90 H und 21,77 O.

Man ersieht aus dem Vorhergehenden, dafs das jodwasserstoffsaure Butylen und das Butylenhydrat gegenüber den entsprechenden, von dem durch Gährung entstandenen Butylalkohol sich ableitenden Verbindungen ebensolche Beziehungen der Isomerie zeigen, wie sie Wurtz für das jodwasserstoffsaure Amylen und das Amylenhydrat einerseits und die entsprechenden, von dem durch Gährung entstandenen Amylalkohol sich ableitenden Verbindungen andererseits nachgewiesen hat.

Diese Versuche sind in dem Untersuchungs-Laboratorium der Faculté des Sciences zu Paris ausgeführt worden.

Ueber den Cyanphosphor;

von *G. Wehrhane* und *H. Hübner*.

Da hauptsächlich nur die Verbindungen des Cyans mit den ein- und zweiäquivalentigen Grundstoffen genau erforscht sind, so hielten wir's für geeignet, die Darstellung und Unter-

suchung einiger Verbindungen des Cyans mit mehräquivalentigen Grundstoffen vorzunehmen.

Ueber derartige Verbindungen sind jetzt nur sehr dürftige Beobachtungen bekannt. Millon *) will eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Cyan bei der Einwirkung von Chlorstickstoff auf eine Cyankaliumlösung beobachtet haben; doch bleibt, wie Berzelius bemerkt, das Vorhandensein dieser Verbindung nach diesem Versuch höchst zweifelhaft. Wir haben den Cyanstickstoff bis jetzt vergeblich aus dem gelben Silbercyanamid ($\mathrm{ЄNAg_2N}$) mit einer ätherischen Jodcyanlösung zu erhalten gesucht. Selbst bei sehr langem und hohem Erhitzen scheinen diese Stoffe nicht aufeinander zu wirken.

Wenig gründlicher wie die von dem Cyanstickstoff ist unsere Kenntnifs des Cyanphosphors, denn aufser einer Mittheilung von Cenedella **), in der dieser den Cyanphosphor als einen weifsen Beschlag beschreibt, welchen er zuweilen bei der Einwirkung von Phosphor auf Cyanquecksilber erhalten hat, sind uns nur noch folgende Andeutungen über denselben bekannt. Erstens hatte H. Davy ***) schon eine Verbindung des Cyans mit Phosphor zu erhalten geglaubt, als er Cyanquecksilber mit Phosphor zusammen erhitzte, und zweitens fand Kemp †), dafs das zu einer Flüssigkeit verdichtete Cyan Phosphor zu lösen vermag; er vermuthet hier das Entstehen einer Verbindung. Drittens hat Stas, wie er uns mittheilte, schon vor sehr langer Zeit krystallisirten Cyanphosphor bei einem Vorversuch erhalten, ohne jedoch die

*) Ann. chim. phys. LXIX, 76 und Marchand, J. pr. Chem. XIX, 5.

**) J. pharm. XXI, 683 oder Ann. Pharm. XVIII, 70.

***) Gilb. Ann. LIV, 384.

†) Gmelin's Handb., 4. Bd., 508.

Verbindung, ebensowenig wie die oben genannten Chemiker, zu analysiren und zu untersuchen oder nur diese Beobachtung zu veröffentlichen.

Wir geben hier im Anschlufs an eine frühere Mittheilung *) die ausführliche Beschreibung des Cyanphosphors, seine Darstellung und die Bestimmung seiner Zusammensetzung, und glauben ferner den Nachweis liefern zu können, dafs es höchst wahrscheinlich nur Eine Verbindung zwischen Cyan und Phosphor giebt.

Darstellung des Cyanphosphors. — 20 bis 25 Grm. vollkommen trockenes Cyansilber werden in einer starken Röhre unter Abkühlung vollständig mit Phosphorchlorür befeuchtet und die Röhre immer noch unter guter Abkühlung, da die Umsetzung oft sehr bald unter starker Wärmeentwickelung eintritt, zugeschmolzen. Ein Zusatz von Chloroform oder Aether zum Phosphorchlorür verlangsamt die Einwirkung und verhindert leicht eine vollständige Umsetzung. Nach 6 bis 8stündigem Erhitzen der Röhre auf 130 bis 140° wird sie geöffnet, mit einem Kühler verbunden und das überschüssige Phosphorchlorür durch schwache Erwärmung vertrieben. Dann wird der erkaltete trockene Röhreninhalt in eine kleine Retorte durch die Eingufsöffnung gebracht und die Retorte mit aufgerichtetem Hals bis an diese Eingufsöffnung in ein Bad getaucht und auf 130 bis 140°, höchstens 180° erhitzt. Zur schnelleren Entfernung des letzten Antheils von Phosphorchlorür und leichteren Verflüchtigung des Cyanphosphors kann man einen langsamen Strom trockener Kohlensäure durch die Retorte leiten. Tritt keine Vermehrung der weifsen langen Nadeln und dicken Tafeln des Cyanphosphors im Retortenhals mehr ein, so verschliefst man diesen luftdicht und läfst erkalten. Dann werden die Krystalle mit einem am Ende umgebogenen

*) Diese Annalen CXXVIII, 254.

Glasstab herausgenommen. Es ist hierbei besonders darauf zu achten, dafs der Cyanphosphor nicht mehr warm ist, da er sonst an der Luft verbrennt. Man erhält so 4,5 bis 4,8 Grm. Cyanphosphor, die Berechnung verlangt 5,4 Grm. Nicht vortheilhaft ist es, sehr grofse Mengen Cyansilber und Phosphorchlorür in eine Röhre zu bringen, da sonst die Durchwärmung nicht gleichmäfsig erfolgen kann.

Bestimmung der Zusammensetzung. — Zur Phosphorbestimmung wurden die Krystalle unmittelbar aus dem Retortenhals in ein gewogenes Röhrchen gebracht und gut verschlossen gewogen; darauf das Röhrchen offen in ein hohes, nur wenig mit Wasser gefülltes Becherglas gebracht und durch Erwärmung Wasserdämpfe gebildet, welche den Cyanphosphor allmälig zersetzten, darauf das Röhrchen und Becherglas mit starker Salpetersäure ausgewaschen und das Waschwasser mit Ammoniak und Salmiak versetzt und mit schwefelsaurem Magnesium gefüllt.

Oder das Röhrchen mit dem Cyanphosphor wurde in eine mit Salpetersäure wenig gefüllte Röhre gebracht, diese dann zugeschmolzen und geschüttelt und erhitzt, um den Cyanphosphor zu zersetzen. Auf diesen beiden Wegen wurden die folgenden Bestimmungen mit Cyanphosphor verschiedener Darstellungen ausgeführt :

1. 0,1820 Grm. Cyanphosphor gaben 0,18825 phosphorsaure Magnesia, d. h. 28,86 pC. P.
2. 0,3494 Grm. Cyanphosphor gaben 0,3515 phosphorsaure Magnesia, d. h. 28,04 pC. P.
3. 0,6045 Grm. Cyanphosphor gaben 0,6335 phosphorsaure Magnesia, d. h. 27,92 pC. P.

Zur Cyanbestimmung konnte der Cyanphosphor in derselben Weise wie bei der Phosphorbestimmung in einem Röhrchen gewogen und in eine mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gefüllte Röhre gebracht werden, und

zwar wurde nur so viel Flüssigkeit angewandt, dafs das Röhrchen, wenn es auch nicht schwamm, doch nicht ganz unterging; aufserdem war es mit einem abstehenden Rand versehen, um das Heraufkriechen der Flüssigkeit an seinen Wänden zu verhindern. Nach dem Zuschmelzen der äufseren Röhre wurde sie vorsichtig geneigt und geschüttelt, dann wieder geöffnet und das Cyansilber auf ein gewogenes Filter gebracht.

1. 0,6045 Grm. Cyanphosphor gaben 2,1955 AgGN, d. h. 70,5 pC. GN.
2. 0,5714 Grm. Cyanphosphor gaben 2,1010 AgGN, d. h. 71,33 pC. GN.

$P(GN)_3$ verlangt :

	berechnet		gefunden		
P	31	28,4	28,86	28,04	27,92
$(GN)_3$	78	71,5	70,5	71,33	—
	109	99,9.			

Diese Bestimmungen sind nicht ganz leicht auszuführen, wegen der grofsen Zersetzbarkeit des Cyanphosphors; besonders hält es schwer, bei der Cyanbestimmung richtige Zahlen zu erhalten, wie diefs bei der immerhin leichten Zersetzbarkeit des Cyansilbers nicht zu verwundern ist. Wir erhielten nur richtige Werthe bei Anwendung starker Salpetersäure, um durch die phosphorige Säure abgeschiedenes Silber leicht in der Kälte, ohne Cyansilber zu zersetzen, aufzulösen. Ohne diese Vorsicht oder ohne Vermeidung von Wärme ergaben sich bei drei Bestimmungen folgende Werthe : 73,4, 73,5, 70,0 pC. GN.

Noch ungünstiger fallen die Zahlen aus, versucht man den Cyanphosphor in einem verschlossenen Gefäfs mit Wasser zu zersetzen und die Blausäure abzutreiben und zu fällen. Es scheint fast, dafs die Blausäure in Gemeinschaft mit phosphoriger Säure Wasser zerlegt und sich verändert.

Eigenschaften des Cyanphosphors. — Die weifsen Nadeln wie die derben Tafeln des Cyanphosphors entzünden sich

schon bei Berührung mit einem erwärmten Glasstab und brennen an der Luft mit hellem Licht. Läfst man die Krystalle an gewöhnlicher feuchter Luft liegen, so zerfallen sie allmälig unter Abscheidung von Phosphor und phosphoriger Säure und Verdunstung von Blausäure; auch die gröfseren Tafeln halten sich nur 10 bis 15 Minuten unverändert, eine zu kurze Zeit, um sie zu messen. In Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür ist der Cyanphosphor nur sehr wenig löslich; erst bei 200°, bei seinem Schmelzpunkt, scheint er in diesen Flüssigkeiten leicht löslich zu sein. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden die Krystalle möglichst schnell in die hierzu gebräuchlichen dünnwandigen Röhrchen gebracht, welche vorher mit trockener Kohlensäure angefüllt worden waren. Vollständig geschmolzen waren sie bei 200 bis 203°; der Siedepunkt liegt nur wenige Grade höher. Der geschmolzene Cyanphosphor hält sich bei niedriger Wärme lange Zeit flüssig, erstarrt aber bei der geringsten Berührung mit einem spitzen Gegenstand.

Mit Wasser zersetzt sich der Cyanphosphor lebhaft in Blausäure, die leicht als Berlinerblau nachzuweisen war, und in phosphorige Säure, welche durch Quecksilberchlorid erkannt wurde.

Man durfte sich der Hoffnung hingeben, in dem Cyanphosphor die Verbindung gefunden zu haben, mittelst der es gelingen würde, in ganz entsprechender Weise, wie durch das Phosphorchlorür das Chlor, so hier das Cyan in die organischen Verbindungen einführen zu können. Zur Prüfung dieser Voraussetzung wurden einige organische Verbindungen mit Cyanphosphor zusammengebracht. Leider zeigte es sich, dafs der Cyanphosphor doch nur wenig zu diesem Zweck geeignet ist, und zwar aus dem einfachen Grund, weil die organische Cyanverbindung einerseits durchgängig weniger flüchtig und andererseits weit leichter zersetzbar ist, als die

entsprechende Chlor- oder Brom- oder Jodverbindung, so dafs die bei der Zersetzung des Cyanphosphors mit sauerstoffhaltigen Verbindungen gebildeten organischen Cyanide durch die gleichzeitig entstehende phosphorige Säure sehr leicht zerstört werden, besonders wenn man die phosphorige Säure und das Cyanid durch Destillation trennen will, bei welcher Gelegenheit meist schon bei 100° eine stürmische Zersetzung unter Verkohlung und Entwickelung stinkender Gase eintritt. Und doch bleibt die Destillation bis jetzt das einzige Mittel, um das Cyanid von der phosphorigen Säure zu trennen. — Bei der Einwirkung des Cyanphosphors auf Alkohole konnte man annehmen, dafs die Zersetzung verschieden verlaufe, je nachdem man auf 3 Atome Alkohol 1 Atom oder 2 Atome Cyanphosphor anwende :

$$1)\ P(\Theta N)_3 + 3\,\Theta_2H_5{}^{\Theta}_{H} = P\left({}^{\Theta}_{\Theta_2H_5}\right)_3 + 3\,\Theta NH \text{ oder}$$

$$2)\ P\left({}^{\Theta}_{\Theta_2H_5}\right)_3 + P(\Theta N)_3 = P_2\Theta_3 + 3\,\Theta_2H_5\Theta N.$$

Der Versuch nach Gleichung 1 wurde ausgeführt, indem in eine starke Röhre einmal eine abgewogene Menge Aethylalkohol, ein andermal Amylalkohol gebracht wurde, und dann die entsprechende Menge Cyanphosphor in einem Röhrchen hinzugefügt; darauf wurde die äufsere Röhre zugeschmolzen und geneigt, um so die heftige Zersetzung ohne Verlust herbeizuführen. Nach dem Oeffnen der Röhre konnte eine grofse Menge wasserfreier Blausäure abgedunstet werden; im Rückstand blieb dann phosphorigsaurer Aether, der leicht an seinen Eigenschaften und seinem Siedepunkt (191° beim Aethyläther) erkannt werden konnte. Neben dem Geruch der Blausäure bemerkte man bei diesen Versuchen stets noch denselben abscheulich stinkenden Geruch, durch welchen man bei der Cyanäthylbereitung aus Cyankalium und ätherschwefelsaurem Natrium belästigt wird. Ein in gleicher Art ausgeführter Versuch, bei dem auf 2 Atome Cyanphosphor nur 3 Atome

Alkohol angewandt worden waren, hatte einen gleichen Verlauf, nur trat bei der Destillation eine noch heftigere Zersetzung und Verkohlung ein, aber weder Cyanäthyl noch Propionsäure konnte nach längerem Erhitzen des Röhreninhalts mit Kalilauge nachgewiesen werden. Das aus dem Kaliumsalz erhaltene Baryumsalz hatte folgenden Baryumgehalt :

0,4895 Grm. des Salzes gaben 0,5000 schwefels. Baryt, d. h. 67,08 pC. und $\Theta HBa\Theta_2$ verlangt 67,57 pC. Baryt.

In ganz gleicher Art wie die Alkohole liefs man Eisessig und entwässerte Valeriansäure auf Cyanphosphor einwirken. Auch hier wurde die Säure und der Cyanphosphor in verschiedenen Verhältnissen zusammengebracht :

$$1)\ P(\Theta N)_3 + 3\,\Theta_2H_3\Theta{\Theta \atop H} = P\left({\Theta \atop H}\right)_3 + 3\,\Theta_2H_3\Theta\,.\,\Theta N.$$

$$2)\ 2\,P(\Theta N)_3 + 3\,\Theta_2H_3\Theta{\Theta \atop H} = P_2\Theta_3 + 3\,\Theta_2H_3\Theta\,.\,\Theta N + 3\,\Theta NH.$$

Der Versuch verlief in beiden Fällen ganz gleichartig, nur erfolgte eine bis zur Verkohlung gehende Zersetzung im 2. Fall besonders schon bei sehr niederer Wärme, wenn man Essigsäure anwendete. Die Valeriansäure liefert neben etwas Blausäure und phosphoriger Säure eine dritte in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich daher leicht abscheiden liefs, und welche, nachdem sie gründlich mit kohlensaurem Natrium durchschüttelt worden war, mit Wasser oder leichter Alkalien gekocht in Blausäure und Valeriansäure zerfiel und überhaupt das Verhalten und den Geruch des von D. Cunze und H. Hübner aus Cyansilber und Chlorvaleryl dargestellten Valercyanids zeigte. Hiernach und wegen der Gleichartigkeit des Phosphorchlorürs und Cyanphosphors ist anzunehmen, dafs die Zersetzung glatt stets nur nach der ersten Gleichung verläuft, welche Umsetzung noch dadurch bestätigt wird, dafs man bei derartigen Zersetzungen auch mit Phosphorchlorür nicht eine trockene

Masse wie $P_2\Theta_3$ erhält, sondern einen zähen Syrup wie $P\Theta_3H_3$. Die grofse Anziehung der phosphorigen Säure zum Wasser läfst diefs auch erwarten.

Es wurden ferner noch einige kurz zu erwähnende Einwirkungen des Cyanphosphors auf andere organische Verbindungen beobachtet. Die Zersetzung des Chloracetyls und Cyanacetyls mit Cyanphosphor konnte zu merkwürdigen Verbindungen führen, vorausgesetzt, dafs der Sauerstoff dieser Verbindungen sich leichter durch Cyan als durch Chlor aus dem Phosphorchlorür ersetzen lasse, was nicht eben wahrscheinlich war. In der That ging die Zersetzung auch erst bei 100° vor sich und verlief zu wenig glatt, um verfolgt werden zu können. Trockenes Ammoniak scheint gar keine Einwirkung auf Cyanphosphor auszuüben; erhitzt man den Cyanphosphor gleichzeitig, so verwandelt er sich in eine schwarze krümelige, in Wasser unlösliche Masse.

Bei all diesen Versuchen war man durch die kostbare und mühsame Darstellung des Cyanphosphors sehr behindert; es wurde daher wünschenswerth, eine ergiebigere Quelle für den Cyanphosphor aufzufinden. Zu diesem Zweck versuchten wir zunächst, durch das Einleiten von Chlorcyangas in Phosphordampf Cyanphosphor zu erhalten. Der gelbrothe Beschlag des erkalteten Phosphors zeigte aber nach Verdrängung des Chlorcyans durch Kohlensäure nur Spuren von Salzsäure, Blausäure und phosphoriger Säure. Ebenfalls konnte Cyangas in Phosphordampf geleitet werden, ohne dafs eine Verbindung eintrat. Hierauf suchte man das Cyansilber durch die Cyanverbindungen von Quecksilber, Zink, Kalium, Kupfer und Blei zu ersetzen, aber beim Erhitzen mit Phosphorchlorür auf 150 bis 200° konnte keine Umsetzung erzielt werden. Endlich versuchten wir, den Cyanphosphor aus wasserfreier Blausäure und Phosphorchlorür darzustellen. Es war nicht ganz unmöglich, dafs sich Salz-

säure und Cyanphosphor bilden möchte. Der Versuch lehrte aber, dafs man diese Verbindungen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 160 bis 170° ohne durchgreifende Zersetzung zu erreichen erhitzen kann. Oeffnet man dann die Röhre, so ist kein Druck vorhanden; also hat keine Salzsäurebildung stattgefunden. Ein Theil der Blausäure zersetzt sich hierbei mit einer schwer zu vermeidenden Spur von Wasser in Salmiak und phosphorige Säure und also wahrscheinlich auch Ameisensäure, während ein anderer Theil einen braunen flockigen Absatz bildet.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Cyansilber. — Im Verhältnifs von 1 Atom Phosphorchlorid (mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel) und 5 Atomen Cyansilber wurden diese Verbindungen 5 bis 6 Stunden in einem zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich Druck und der Geruch nach Chlorcyangas, und weifse Krystalle hatten sich in der Glasröhre angesetzt. Daher wurde die Röhre mit einem Kühler verbunden, der Schwefelkohlenstoff abgedunstet und das entweichende Gas in Ammoniak geleitet. Als dann die ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt wurde, fiel der von Geuther und Beilstein beschriebene gelbe Niederschlag von Cyansilberamid, der ausgewaschen und getrocknet auf Platinblech verpuffte und mit Kali Ammoniak entwickelte. Die weifsen Krystalle zerfielen mit Wasser in phosphorige Säure, die mit Quecksilberchlorid und ammoniakalischer Silberlösung erkannt wurde, und in Blausäure, die am Geruch und durch Berlinerblaubildung nachzuweisen war. Eine wässerige Lösung der Krystalle mit Ammoniak, Salmiak und schwefelsaurem Magnesium versetzt lieferte selbst nach 2 Tagen keine Trübung von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesium. Also ist die Zersetzung folgende :

$$PCl_5 + 4\,AgCN = P(CN)_3 + CNCl + 4\,AgCl.$$

2 Atome Chlor des Phosphorchlorürs wirken auch hier wie freies Chlor.

Wenn es somit wahrscheinlich ist, dafs es kein $P(GN)_5$ giebt, so konnte es noch entsprechend dem PJ_2 eine cyanärmere Phosphorcyanverbindung als $P(GN)_3$ geben. Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Lösung von viel Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit wenig Cyanphosphor in einer zugeschmolzenen Röhre lange Zeit auf 210° erhitzt. Hierdurch wurde etwas Cyanphosphor zersetzt und es schied sich eine Krystallkruste an den Wänden ab; diese Kruste herausgenommen, sorgfältig in Schwefelkohlenstoff gewaschen, getrocknet und gewogen, gab folgenden Phosphorgehalt :

0,1770 Grm. der Verbindung gaben 0,2055 Mg-Salz, d. h. 32,43 pC., und $P_2(GN)_5$ verlangt 32,29 pC. P.

Das Vorhandensein einer solchen Verbindung $P_2(GN)_5$ wird aber unwahrscheinlich, da erstens immer noch Phosphor den Krystallen beigemengt sein konnte, und zweitens bei zwei anderen Versuchen und Erhitzung auf 230° kein Phosphorcyanür entstand, wie folgende Bestimmungen zeigen :

1) 0,1565 Grm. der Verbindung gaben 0,1535 Grm. Mg-Salz, d. h. 27,4 pC. P;

2) 0,4730 Grm. gaben 0,4780 Grm. Mg-Salz, d. h. 28,16 pC., und $P(GN)_3$ verlangt 28,4 pC. P.

Erhitzt man Phosphor und Cyanphosphor noch höher als 230°, so kann man ein neben rothem Phosphor möglicherweise entstehendes Phosphorcyanür nicht leicht von diesem trennen.

Es ist also anzunehmen, dafs bis jetzt nur Eine Verbindung des Phosphors mit dem Cyan dargestellt werden kann.

Eine Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Cyansilber konnte selbst bei langem Erhitzen dieser Verbindungen auf 180° nicht beobachtet werden; das Cyansilber blieb scheinbar unverändert, und es liefs sich nur reines Phosphoroxychlorid von ihm abdunsten.

Es sei hier noch ein Versuch erwähnt, welcher freilich nicht unmittelbar hergehört: Herr Prof. Stas war so freundlich, uns mitzutheilen, dafs er vor langer Zeit durch die Einwirkung von Wasser auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und wasserfreier Blausäure eine vielleicht cyanhaltige Phosphorsäure erhalten zu haben glaube. Zur Prüfung dieser Beobachtung wurde Phosphorchlorür in ein kleines Becherglas gebracht, wasserfreie Blausäure darüber geschichtet, das Glas in eine Schale mit etwas Wasser gestellt und diese dann unter eine Glocke gebracht. Ziemlich bald war darauf das Wasser in einen Krystallbrei umgewandelt und das Phosphorchlorür mit einer festen Krystallkruste bedeckt. Giefst man die Flüssigkeit aus dem Wasserbehälter in einen Kolben und destillirt, so geht erst eine geringe Menge wahrscheinlich noch nicht umgewandelte Blausäure über, darauf eine sehr grofse Menge von Ameisensäure, die leicht mit Quecksilberoxyd an ihrem eigenthümlichen basischen Salz erkannt werden konnte. Im Rückstand blieb phosphorige Säure. Die Krystallmasse, sowohl aufserhalb als innerhalb des Gefäfses, bestand zum gröfsten Theil aus Salmiak und phosphorigsaurem Ammoniak. Es konnte niemals in den sorgfältig mit Alkohol gewaschenen Krystallen Blausäure nachgewiesen werden. Es scheint uns hiernach unwahrscheinlich, dafs bei dieser Zersetzung die Bildung einer cyanhaltigen Phosphorverbindung stattfindet.

Um die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Schwefelcyansilber zu untersuchen, erhitzte man 22,5 Grm. (3 Aeq.) Rhodansilber mit 6 Grm. (1 Aeq.) Phosphorchlorür in einer verschlossenen Röhre. Das Rhodansilber mufste mit Aether oder Schwefelkohlenstoff befeuchtet werden, um die Einwirkung zu mäfsigen. Nach eintägigem Erhitzen im Wasserbad wurde die Röhre geöffnet und ihr schwach gelb gefärbter Inhalt mit sehr viel Aether wiederholt ausgezogen. Aus

diesem schieden sich über Schwefelsäure gelbe, ganz kleine Krystalle ab. Zur Analyse konnte diese Verbindung nicht hinreichend rein erhalten werden, da sich kein starkes Lösungsmittel für sie fand und sie nicht flüchtig war, sondern beim Erhitzen ein stinkendes Oel (vielleicht CS_2) abschied.

Auch Antimonchlorid und Cyansilber wurden verschlossen auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Verschlusses zeigte sich Druck und der Geruch des Chlorcyans, während die Wände des Gefäfses mit cyanfreien Krystallen bekleidet waren. Das Antimonchlorid scheint daher zu einem geringen Theil in Antimonchlorür unter Bildung von Chlorcyan und Chlorsilber zerfallen zu sein. Ein Cyanantimon konnte nicht abgeschieden werden; gegen das Vorhandensein einer solchen Verbindung spricht auch der Versuch von Gay-Lussac *), welcher beim Ueberleiten von Chlorcyangas über erhitztes Antimon Chlorantimon und freies Cyangas erhielt.

Ebenso konnten entsprechende Mengen Arsenchlorid und Cyansilber ohne Erwärmung gemischt werden und selbst nach langem Erhitzen war keine Umsetzung zu beobachten.

Einige Bemerkungen über die Einwirkung von Bor- und Siliciumchlorid auf Cyansilber behalten wir uns vor.

Laboratorium in Göttingen, den 26. Juni 1864.

Beiträge zur Kenntnifs der Kohlentheerfarbstoffe : II) Phenyltolylamin;

von *A. W. Hofmann* **).

Die Auffindung des Diphenylamins unter den Zersetzungsproducten des Anilin-Blau's (Triphenyl-Rosanilin), welche

*) Gilb. Ann. LIII, 168.

**) Aus den Monatsberichten der Königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin mitgetheilt.

ich vor Kurzem mitgetheilt habe (vgl. diese Annalen Bd. CXXXII, S. 160), mufste mich veranlassen, das Verhalten analog gebildeter Körper in ähnlicher Richtung zu untersuchen. Meine Aufmerksamkeit hat sich zunächst dem Farbstoffe zugewendet, welchen man als Toluidin-Blau bezeichnen kann.

Erhitzt man ein Rosanilinsalz, das Acetat z. B., mit dem doppelten Gewichte Toluidin, so wiederholen sich sämmtliche Erscheinungen, welche man bei dem entsprechenden Versuche mit Anilin beobachtet. Unter starker und dauernder Ammoniakentwickelung durchläuft das Rosanilin nach und nach sämmtliche Nuancen von Violett, bis es endlich nach fünf bis sechs Stunden in eine braune metallglänzende Masse verwandelt ist, welche sich in Alkohol mit tief-indigoblauer Farbe auflöst. Diese Masse ist das essigsaure Tritolyl-Rosanilin. Durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak und Wasserzusatz erhält man die Base, aus der sich die verschiedenen Salze darstellen lassen. Ich habe nur eines, das chlorwasserstoffsaure, analysirt. Mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt erhält man dasselbe in Gestalt kleiner blauer, in Wasser unlöslicher Krystalle, welche bei 100° getrocknet nach der Formel :

$$C_{41}H_{38}N_3Cl = C_{20}\begin{matrix}H_{16}\\(C_7H_7)_3\end{matrix}N_3,\ HCl$$

zusammengesetzt sind.

Die Bildung des Toluidin-Blau's ist mithin der des Anilin-Blau's vollkommen analog :

$$C_{20}H_{19}N_3,\ \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left[\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N\right] = 3\,H_3N + C_{20}\begin{matrix}H_{16}\\(C_7H_7)_3\end{matrix}N_3,\ \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Ich habe mich nicht damit aufgehalten, die Eigenschaften dieser neuen Reihe von Farbstoffen im Einzelnen zu verfolgen. Sie sind im Allgemeinen löslicher, als die entsprechenden Phenylverbindungen, und defshalb minder leicht im Zustande der Reinheit zu gewinnen.

Unterwirft man eines dieser Salze, z. B. das Acetat, der trockenen Destillation, so entweicht zuerst Wasser und Essigsäure; alsdann erscheinen unter Ammoniakentwickelung ölige Producte, welche im Verhältnifs als die Temperatur steigt mehr und mehr dickflüssig werden und endlich krystallinisch erstarren. Vorausgesetzt, dafs man nicht in allzugrofsem Mafsstabe gearbeitet hat, bleibt eine verhältnifsmäfsig geringe Menge leichter poröser Kohle in der Retorte zurück. Das ölige Destillat enthält verschiedene Basen. Die von niedrigerem Siedepunkte sind fast ausschliefslich Anilin und Toluidin. Der Hauptantheil des bei hoher Temperatur siedenden Products ist eine aufserordentlich schön krystallisirende Base, welche sich mit grofser Leichtigkeit reinigen läfst. Durch Aufgiefsen von kaltem Spiritus auf die Masse verfilzter Krystalle entfernt man schnell eine braune Mutterlauge, welche noch andere Verbindungen enthält; man hat alsdann nur noch aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren, um die Base im Zustande vollkommenster Reinheit zu gewinnen.

Der neue Körper zeigt in seinem Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Diphenylamin. Wie letzteres vereinigt er sich mit den Säuren zu lose zusammengehaltenen Verbindungen, welche in Berührung mit Wasser, durch Erwärmen, ja schon im luftleeren Raum in ihre Bestandtheile zerfallen. Mit Salpetersäure übergossen nehmen die Krystalle sofort eine blaue Farbe an, die vielleicht mehr ins Grüne spielt, allein der analogen Farbenreaction des Diphenylamins in so hohem Grade gleicht, dafs man nach diesem Kennzeichen allein beide Substanzen mit einander verwechseln würde. Die beiden Basen unterscheiden sich aber wesentlich in ihren Löslichkeitsverhältnissen, in Schmelz- und Siedepunkt, besonders aber in ihrer Zusammensetzung. Die neue Base ist in Alkohol viel schwerer löslich als das Diphenylamin; sie

schmilzt erst bei 87⁰, während der Schmelzpunkt des Diphenylamins bei 45⁰ liegt, ihr Siedepunkt endlich ist 334⁰,5 (corrigirt), bei welcher Temperatur sie ohne Zersetzung übergeht, während das Diphenylamin bei 310⁰ (corrigirt) siedet.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel

$$C_{13}H_{13}N.$$

Ein chlorwasserstoffsaures Salz, welches man durch Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung der Base in Blättchen erhält, zeigte über Kalk getrocknet die Zusammensetzung :

$$C_{13}H_{13}N, HCl.$$

Bildungsweise und sein Verhalten characterisiren den neuen Körper als das gemischte secundäre Monamin der Phenyl- und Tolyl-Reihe, als Phenyltolylamin *) :

$$C_{13}H_{13}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Das gleichzeitige Auftreten des Phenyl- und Tolylradicals in dem Molecul der neuen Base lieh dem Verhalten derselben unter dem Einflusse wasserstoffentziehender Agentien besonderes Interesse, und in der That, nachdem ich die Natur derselben erkannt hatte, war einer meiner ersten Ver-

*) Es verdient bemerkt zu werden, daſs die Kohlenstoffprocente des Diphenylamins, des Phenyltolylamins und des Ditolylamins nahezu zusammenfallen :

	Diphenylamin	Phenyltolylamin	Ditolylamin
Kohlenstoff	85,21	85,24	85,28
Wasserstoff	6,51	7,10	7,61.

Allein die Wasserstoffprocente characterisiren die drei Körper. Bei der Analyse des Phenyltolylamins wurden folgende Zahlen erhalten :

	I.	II.
Kohlenstoff	85,10	85,11
Wasserstoff	7,30	7,33.

suche, sie mit Quecksilberchlorid zusammenzuschmelzen. Beide Körper vereinigen sich zu einer dunkeln Masse, welche sich in Alkohol mit prachtvoller violettblauer Farbe auflöst. Der so gebildete Körper zeigt im Allgemeinen das Verhalten der durch Substitution aus dem Rosanilin abgeleiteten Farbstoffe. Es dürfte bei den besonderen Eigenschaften dieser Klasse von Substanzen schwer sein, die neue Verbindung in hinreichender Menge für eingehende Untersuchung darzustellen, allein der Bildungsweise nach zu schliefsen darf man erwarten, dafs sie sich als Tolyldiphenylrosanilin

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ (C_6H_5)_2 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} N_3,\ H_2O$$

herausstellen wird.

Noch mögen folgende Versuche, welche ich mit dem Phenyltolylamin angestellt habe, kurze Erwähnung finden.

Benzoylchlorid wirkt beim Erwärmen heftig ein. Die lange flüssig bleibende Verbindung wird bei geeigneter Behandlung mit Wasser, Alkali und Alkohol zuletzt fest und liefert alsdann, aus siedendem Alkohol anschiefsend, wohlausgebildete Krystalle

$$C_{20}H_{17}NO = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N,$$

welche löslicher sind, als der entsprechende Diphenylkörper.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der sich die neue Verbindung nitrirt. Mit gewöhnlicher starker Salpetersäure übergossen werden die Krystalle sofort flüssig; fährt man mit Zusatz von Salpetersäure fort, bis sich die Krystalle lösen, so fällt Wasser aus der Flüssigkeit eine gelbe krystallinische Dinitroverbindung

$$C_{20}H_{15}N_3O_5 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_6(NO_2) \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N,$$

welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in kleinen gelbrothen Nadeln erhalten wird. Bei ganz ähnlicher

Behandlung liefert die entsprechende Diphenylverbindung das Mononitrosubstitut. Bei der Einwirkung kalter rauchender Salpetersäure, welche die Diphenylverbindung in das Dinitrosubstitut verwandelt, bildet sich aus dem benzoylirten Phenyltolylamin ein Nitroderivat, welches nach einer annähernden Bestimmung 5 Atome NO_2 enthält.

Das Dinitrophenyltolylbenzoylamid löst sich in alkoholischer Natronlauge mit schwach carminrother Farbe auf. Nach dem Aufsieden hat diese Verbindung ihr Benzoylatom verloren und die nunmehr anschiefsenden, durch Auflösen in siedendem Alkohol leicht zu reinigenden Krystalle enthalten

$$C_{13}H_{11}N_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_6(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Endlich mit Reductionsmitteln behandelt geht der dinitrirte Phenyltolylbenzoylkörper in schöne weifse Krystallnadeln einer neuen Base über, auf die ich später besonders zurückzukommen denke, sobald ich mir gröfsere Mengen von Phenyltolylamin verschafft haben werde.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs man zur Gewinnung dieses Körpers nicht erst das reine Toluidin-Blau darzustellen hat. Es genügt, eine Lösung des gewöhnlichen, krystallisirten und getrockneten essigsauren Rosanilins in dem doppelten Gewichte Toluidins einige Stunden lang in einem Kolben mit aufgesetzter Röhre im Sieden zu erhalten und die blau gewordene Masse alsdann über freiem Feuer zu destilliren. Das Destillat wird mit Chlorwasserstoffsäure und alsdann mit Wasser versetzt. Auf diese Weise bleiben Anilin und Toluidin, so wie andere das Phenyltolylamin begleitende basische Körper als salzsaure Salze gelöst; die sich abscheidende Oelschicht erstarrt in der Regel, oder kann durch Rectification leicht gereinigt werden. Die erhaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt.

In ganz ähnlicher Weise kann man bei der Darstellung des Diphenylamins verfahren.

Wenn ich dem Diphenyl- und dem Phenyltolyl-Amin vielleicht gröfsere Aufmerksamkeit gewidmet habe, als sie auf den ersten Blick zu verdienen scheinen, so geschah diefs in der Hoffnung, weitere Anhaltspunkte für die Erforschung der merkwürdigen Farbstoffe zu gewinnen, von denen sich diese Basen ableiten. Die Constitution und Bildungsweise dieser Farbstoffe ist noch immer in Dunkel gehüllt. Die Theorie ist, wie es so oft zu geschehen pflegt, hinter der Praxis zurückgeblieben. Die Erwartung, welche ich in einer früheren Abhandlung aussprach, dafs sich aus dem Verhalten der Farbstoffe unter dem Einflusse verschiedener Agentien die wahre Natur dieser Körper enthüllen werde, hat sich nur sehr theilweise erfüllt. Es ist bis jetzt weder gelungen, die atomistische Construction der gedachten Verbindungen, noch den Mechanismus ihrer Bildung in befriedigender Weise zu ermitteln, und es würde sich daher kaum der Mühe lohnen, diese Frage vor ihrer definitiven Lösung nochmals zu berühren, wenn nicht die Veröffentlichung irriger Angaben über die Bildung des Anilinroths von Schiff die Forschung der Chemiker von diesem Gegenstande abzulenken drohte.

Nach Schiff bildet sich das Anilinroth aus dem Anilin durch Einwirkung des Zinnchlorids *) nach der Gleichung :

$$20\,C_6H_7N + 10\,SnCl_2 = 3\,(C_{20}H_{19}N_3,\ HCl) + 6\,(C_6H_7N,\ HCl) + H_4NCl + 10\,SnCl + 4\,C_6H_7N.$$

Durch Quecksilbernitrat **) nach der Gleichung :

$$20\,C_6H_7N + 10\,HgNO_3 = 3\,(C_{20}H_{19}N_3,\ HNO_3) + 6\,(C_6H_7N,\ HNO_3) + H_4N,\ NO_3 + 10\,Hg_2NO_3 + 4\,C_6H_7N.$$

Letztere Bildung mittelst des Nitrats vollendet sich bereits bei 80° und ist nach Schiff so elegant, dafs es ihm

*) Compt. rend. LVI, 271.

**) Compt. rend. LVI, 545.

möglich war quantitative Untersuchungen anzustellen. „Bis auf einige Hundertel, sagt er, haben wir die verlangten Mengen der gedachten Stoffe erhalten.“

Die Gleichungen von Schiff empfehlen sich weder durch Einfachheit noch durch Eleganz, allein sie sind vollkommen unzulässig, insofern sie das eigentliche Wesen des Processes ganz und gar ignoriren. Ich habe bereits vor einiger Zeit nachgewiesen, dafs die Rosanilinbildung an das gleichzeitige Vorhandensein des Anilins und des Toluidins geknüpft ist.

Reines Anilin liefert kein Rosanilin, eben so wenig *reines Toluidin.* Diese Thatsache habe ich seitdem durch vielfach wiederholte Versuche im Kleinen wie im Grofsen über allen Zweifel festgestellt *).

In den von Schiff aufgestellten Gleichungen figurirt ferner das Ammoniak als wesentliches Glied. Auf die Gegenwart von Ammoniaksalzen in der rohen Rosanilinschmelze ist bekanntlich von Prof. Bolley zuerst aufmerksam gemacht worden. Allein dieses Ammoniak, welches, wie ich selber bestätigen kann, niemals fehlt, ist, meiner Ansicht nach, kein

---

*) Die Rosanilinbildung wird auf diese Art ein Mittel zum sicheren Nachweis für die Gegenwart des Toluidins. Der Toluidingehalt des rohen Anilins kann unter eine gewisse Grenze sinken, so dafs sich dasselbe weder durch Destillation noch durch Umwandlung in oxalsaure Salze länger abscheiden läfst. Seine Gegenwart läfst sich aber alsdann immer noch mittelst Quecksilberchlorids oder Arsensäure, welche alsbald beim Erwärmen die carmoisinrothe Farbe hervorbringen, nachweisen. Aus gewissen Indigosorten durch Destillation mit Kalihydrat dargestelltes Anilin liefert bei der Behandlung mit Sublimat Spuren von Rosanilin. Ich schliefse daraus, dafs das so gewonnene Anilin Toluidin enthält. Die Entstehung des Toluidins aus dem Indigo liefse sich ohne Schwierigkeit erklären. Ich erinnere an die Beobachtung von Cahours, nach welcher unter gewissen Umständen Salicylsäure aus dem Indigo entsteht. Das aus krystallisirtem Isatin dargestellte Anilin liefert keine Spur von Rosanilin.

nothwendiger Begleiter des Anilinroths. Ich habe mich durch specielle sorgfältige Versuche überzeugt, dafs sich bei geeigneter Behandlung und zwar bei niedrig gehaltener Temperatur durch die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf eine Mischung von Anilin und Toluidin sehr erhebliche Mengen von Rosanilin bilden können, ohne dafs sich mehr als eine Spur von Ammoniak abscheidet. Das in der Regel auftretende Ammoniak gehört einer anderen Phase der Reaction, zumal der stets gleichzeitig stattfindenden Blaubildung an.

Wollte man die Beziehung des Rosanilins zu den Körpern, aus denen es entsteht, in Formeln fassen, so würde man in der Gleichung

$$C_6H_7N + 2\,C_7H_9N = C_{20}H_{19}N_3 + 6\,H$$

einen der Wahrheit nahekommenden Ausdruck haben. Der Wasserstoff würde als Wasser, als Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff u. s. w. entfernt werden.

Allein selbst diese Gleichung giebt über den Mechanismus dieses merkwürdigen Processes keinen Aufschlufs und es darf die Lösung dieses chemischen Räthsels erst dann erwartet werden, wenn die Spaltung des Rosanilins in die es zusammensetzenden Atomgruppen gelungen sein wird. In dieser Richtung ist bis zum Augenblick nur geringer Fortschritt gemacht worden. Gleichwohl erhellt schon jetzt aus der Bildung des Anilin- und Toluidinblau's, so wie der durch Substitution von Alkoholradicalen entstehenden verschiedenen Violette, dafs das Rosanilinmolecul noch 3 Atome typischen Wasserstoffs enthält und dafs somit das Atomencomplex $C_{20}H_{16}$ mit dem Werthe von 6 Atomen Wasserstoff in dem Triamin fungirt. Hiermit ist aber auch die Summe der ermittelten Thatsachen abgeschlossen. Ueber die Art und Weise, wie die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in dem Complex $C_{20}H_{16}$ zu einfacheren Radicalen gruppirt sind, kann man im Augenblick höchstens speculiren. Aus den Radicalen Phenyl

C_6H_5 und Tolyl C_7H_7 unter dem Einflusse Wasserstoff entziehender Agentien entstanden, könnte dieses Atomencomplex die bivalenten Radicale Phenylen C_6H_4 und Tolylen C_7H_6 enthalten,

$$(C_{20}H_{16})'' = \begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)'' \\ (C_7H_6)''\end{matrix}$$

und wir hätten alsdann :

Anilinroth	Anilinblau	Anilinviolett
$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)''_2 \\ H_3\end{matrix}\right\} N,\ H_2O$	$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)''_2 \\ (C_6H_5)_3\end{matrix}\right\} N,\ H_2O$	$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)''_2 \\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} N,\ H_2O.$

Allein man darf nicht vergessen, dafs diefs eine einfache Hypothese ist und dafs die Elementaratome in der Gruppe $C_{20}H_{16}$ auch noch in mannigfach anderer Weise geordnet sein können.

Zersetzungsproducte des thionursauren Ammoniaks;

von *C. Finck.*

Es ist eine Beobachtung des Herrn Prof. v. Liebig, dafs sich das thionursaure Ammoniak beim Erhitzen zunächst röthet, dann, ehe es anfängt zu verkohlen, vorübergehend eine gelbe Farbe annimmt.

Herr v. Liebig hat mir die Untersuchung der hierbei stattfindenden Zersetzung übertragen und ich habe die folgenden Resultate bis jetzt erhalten können. Wird das genannte Salz längere Zeit auf 200° erhitzt, so beobachtet man dabei die oben erwähnten Erscheinungen; die Substanz röthet sich zunächst, es nimmt diese Farbe bis zu einem gewissen

Punkte an Intensität zu, um späterhin einer schmutzig-gelben Farbe Platz zu machen. Beim Auskochen dieser Masse mit Wasser hinterbleibt ein braungelbes Pulver, das Hauptproduct der Zersetzung; die Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Zur Abscheidung von etwa unzersetztem thionursaurem Ammoniak habe ich die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei ihre Farbe etwas heller gelb wird, und abgedampft. Dabei scheidet sich Uramil neben kleinen Quantitäten des erwähnten schwerlöslichen Productes ab, und aus der Flüssigkeit werden kleine Mengen eines in harten Krusten krystallisirenden gelben Ammoniaksalzes erhalten. Ferner erhält man aus der Mutterlauge geringe Mengen einer schwerlöslichen Substanz, die aus der mit Essigsäure übersättigten Lösung in Kali in schönen blätterigen Krystallen erhalten wird.

Um die Zersetzung des thionursauren Ammoniaks einigermafsen vollständig zu machen, ist es nöthig, das Salz mehrere Tage bei der erwähnten Temperatur zu erhalten; ich habe daher später vorgezogen, in einer flachen Schale unter Umrühren über freiem Feuer zu erhitzen. Die Producte sind dieselben und es läfst sich der in Wasser unlösliche Stoff von beigemengten verkohlten Theilen leicht reinigen. Es löst sich derselbe leicht in verdünnter Kalilauge oder Ammoniak und kann durch Säuren wieder gefällt werden.

Der so gereinigte Körper ist noch dunkelgelb gefärbt; er kann reiner erhalten werden durch anhaltendes Kochen mit starker Salpetersäure, wobei er sich nicht löst und keine Zersetzung zu erleiden scheint. Ich werde darauf zurückkommen, in welcher Weise es gelingt, den Körper rein, von weifser Farbe zu erhalten.

Seine Löslichkeit in Wasser ist eine sehr geringe; er bedarf nahezu 4000 Theile kochenden und über 40,000 Theile kalten Wassers zur Lösung, die eine hellblaue Schillerfarbe besitzt. Beim Vermischen derselben mit verschiedenen Me-

tallsalzen erhält man Fällungen: mit Sublimatlösung eine weifse flockige Fällung; mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein gelber Niederschlag, der in Ammoniak unlöslich ist und durch starke Salpetersäure unter Ausscheidung der ursprünglichen Substanz zersetzt wird.

Die Analyse der Substanz hat keine völlig übereinstimmenden Resultate gegeben, was vielleicht darin seinen Grund hat, dafs die Substanz schwer völlig auszuwaschen ist. Gegen Ende des Auswaschens geht sie zum Theil durch das Filter und verstopft dasselbe.

Durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt:

I.	0,302 Grm.	gaben	0,0576 Wasser	und	0,423 Kohlensäure.
II.	0,317 „	„	0,051 „	„	0,432 „
III.	0,304 „	„	0,045 „	„	0,2785 „
I.	0,317 „	„	0,734 Platin.		
II.	0,283 „	„	0,677 „		

Die Formel $C_4H_3N_3O_2$ verlangt:

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
C_4	38,4	38,2	37,8	37,2
H_3	2,4	2,1	1,8	2,45
N_3	33,6	32,8	33,8	—
O_2	—	—	—	—

Vergleicht man diese Formel mit der des thionursauren Ammoniaks, so ergiebt sich folgende Bildungsgleichung für die Substanz:

$$C_4H_3(NH_4)_2N_3SO_6 - S(NH_4)_2O_4 = C_4H_3N_3O_2.$$

Beim Erhitzen für sich liefert der Körper nach Cyan und Blausäure riechende gasförmige Producte, ein weifses Sublimat und es hinterbleibt schwer verbrennliche Kohle. In concentrirter Salzsäure löst sich derselbe wenig reichlicher als in Wasser und scheidet sich in krystallinischen Blättchen beim Erkalten ab; eben so verhält er sich gegen starke Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich

beim Erhitzen reichlich auf; die dunkelbraune Lösung der Rohsubstanz kann durch Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure zum Theil entfärbt werden, so dafs man eine tiefgelbe Flüssigkeit erhält, aus der blätterige Krystalle einer Verbindung des Körpers mit Schwefelsäure beim Erkalten sich abscheiden. Diese Schwefelsäureverbindung hat so wenig Beständigkeit, dafs man sie nicht aus der Flüssigkeit herausnehmen kann, ohne dafs sie ihr Ansehen verändert. Läfst man die Flüssigkeit, die die Krystalle umgiebt, von Thon ansaugen, so hinterbleibt eine weifse Masse, die nach einem Versuche 13 pC. Schwefelsäure enthielt, was keine Formel liefert. Dieser Schwefelsäuregehalt läfst sich leicht durch Auskochen völlig entfernen. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird der Körper beim Verdünnen mit Wasser als weifses Pulver ausgefällt.

Die Löslichkeit des Körpers in verdünnten ätzenden Alkalien habe ich schon angegeben; aus der Lösung in Kali wird durch Kohlensäure, wie es scheint, die unveränderte Verbindung gefällt; nach dem Auswaschen enthält der durch Kohlensäure gefällte Körper nur geringe Mengen von Kali.

Die Lösung in Ammoniak besitzt eine gelbliche, ähnlich schillernde Farbe, wie die wässerige Auflösung. Wird die Substanz mit concentrirtem Ammoniak übergossen, so färbt sie sich strohgelb. Diese gelbe Ammoniakverbindung läfst sich auswaschen und trocknen, enthält aber das Ammoniak so lose gebunden, dafs sich dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen austreiben läfst, unter Hinterlassung der ursprünglichen weifsen Substanz.

Aehnliche gelbe Verbindungen entstehen beim Uebergiefsen mit Baryt- oder Kalkwasser, worin die Substanz unlöslich ist. Diese Verbindungen brausen nach dem Trocknen mit Säuren auf. — Läfst man die verdünnte ammoniakalische Lösung des Körpers in im Ueberschusse vorhandene Silber-

lösung fliefsen, so entsteht sogleich ein flockiger gelber Niederschlag, der unlöslich ist in Ammoniaküberschufs und Wasser. Diese Silberverbindung ist äufserst voluminös, schwindet daher beim Trocknen aufserordentlich und stellt getrocknet eine harte brüchige, in dünnen Bruchstücken braunroth durchscheinende Masse dar, die sich zu einem dunkelorangegelben Pulver zerreibt; bei längerem Aufbewahren schwärzt sich dieses unter Zersetzung.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Zahlen:

I. 0,499 Grm. gaben 0,300 Silber.

II. 0,296 Grm. gaben 0,177 Silber.

II. 0,5017 Grm. gaben 0,038 Wasser und 0,260 Kohlensäure.

Die Formel $C_4H_3N_3O_2 + Ag_2O$ verlangt:

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_4	13,4	—	14,1
H_3	0,8	—	0,6
Ag_2	60,5	60,1	59,8.

Hatte man bei der Darstellung der Silberverbindung keinen Silberüberschufs, so werden Silberverbindungen von sehr veränderlichem Silbergehalte erhalten. Eine solche habe ich mit verdünnter Salpetersäure übergossen, wobei sich ihr Silbergehalt von 56,3 pC. auf 36,4 erniedrigte.

Der Formel $C_4H_3N_3O_2 + AgNO_3$ entspricht ein Silbergehalt von 36,6 pC.

Eine Platindoppelverbindung scheint zu existiren, konnte aber wegen der geringen Löslichkeit des Körpers in Salzsäure nicht in zur Untersuchung genügender Menge erhalten werden.

Wie man sieht hat der beschriebene Körper in seinen Verbindungsverhältnissen einige Aehnlichkeit mit dem Xanthin; ich habe ihn defshalb *Xanthinin* genannt.

Beim wiederholten Eindampfen mit rauchender Salpetersäure wird das Xanthinin nur langsam angegriffen; es wird

dabei eine gelbe Masse erhalten, die weder beim Erhitzen für sich noch mit Kali behandelt roth wird. Der Einwirkung von Salzsäure in chlorsaurem Kali widersteht es in der Kälte. Beim Kochen mit unterchlorigsaurem Natron scheint ein Zersetzungsproduct in zur Untersuchung genügender Menge erhalten werden zu können.

Ich habe oben angegeben, dafs die Zersetzung des thionursauren Ammoniaks in der Hitze als eine Spaltung desselben in Xanthinin und schwefelsaures Ammoniak betrachtet werden kann.

Die Zersetzung ist nicht ganz so einfach, denn es entweicht während des Vorgangs beständig Ammoniak; ich habe die Bildung der beiden anderen in geringer Menge entstehenden Körper der Wirkung der disponibel werdenden Schwefelsäure zugeschrieben und habe, um über die Art dieser Wirkung eine Vorstellung zu bekommen, die Wirkung der Schwefelsäure auf Alloxan und Alloxantin geprüft, und Resultate erhalten, mit deren Ausführung ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Es ist in der grofsen Arbeit von Liebig und Wöhler über die Natur der Harnsäure enthalten, dafs aus Alloxan beim Kochen mit Säuren Alloxantin entstehe, nebst einer Reihe weiterer Zersetzungsproducte.

Diese Reduction des Alloxans zu Alloxantin läfst die folgenden Vorgänge leicht verstehen.

Bei anhaltendem Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird eine ziemlich reichliche Krystallisation von saurem hydurilsaurem Ammoniak erhalten.

Wendet man etwas concentrirtere Säure an, so erhält man ein saures Ammoniaksalz, das viele Aehnlichkeit mit dem sauren hydurilsauren Ammoniak besitzt, das aber nicht die Eigenschaft des letzteren hat, mit Eisenoxydsalzen die charac-

teristische grüne Farbe hervorzubringen. Bei geeignet gewählten Verhältnissen von Alloxan und Schwefelsäure beobachtet man nach kurzem Sieden die Ausscheidung von Alloxantin, dieses verschwindet wieder völlig; es läfst sich in der Flüssigkeit nach einiger Zeit Dialursäure nachweisen und weiterhin scheidet sich das erwähnte Ammoniaksalz als schwerlösliches Pulver grofsentheils ab.

Löst man endlich Alloxantin in der möglichst kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure auf, wozu 3 bis 4 Theile nöthig sind, und erhitzt im Wasserbade, bis die Entwickelung von schwefliger Säure aufgehört hat, so erhält man eine beim Erkalten dickflüssig werdende honiggelbe Lösung, die beim Verdünnen mit einem gleichen Volum Wasser eine reichliche Fällung eines schwer löslichen Körpers giebt, etwa 60 pC. des angewendeten Alloxantins betragend. Man kann diesen Körper durch Auswaschen von der Schwefelsäure befreien. Beim Kochen mit Wasser erleidet diese Substanz eine Zersetzung, sie löst sich vollkommen auf und man erhält aus der Flüssigkeit eine reichliche Krystallisation von Barbitursäure; in der Mutterlauge findet sich Parabansäure.

Ich habe mich nächst der Vergleichung der Eigenschaften durch die Analyse der freien Säure und des Kalisalzes von der Identität dieser Substanz mit der von Baeyer entdeckten Barbitursäure überzeugt *), ebenso durch eine

---

*) 0,2382 Grm. der getrockneten Säure gaben 0,0695 Wasser und 0,325 Kohlensäure.

Die Formel der Barbitursäure verlangt :

	berechnet	gefunden
C_4	37,5	37,2
H_4	3,1	3,2

0,378 Grm. des Kalisalzes gaben 0,195 schwefelsaures Kali.

Die Formel verlangt :

	berechnet	gefunden
K	23,5	23,2

Kalibestimmung des aus der Parabansäure erhaltenen oxalursauren Kali's die Gegenwart dieser Substanz festgestellt *).

Bei einem meiner Versuche habe ich die Einwirkung der Schwefelsäure wie es scheint etwas früher unterbrochen, als in dem eben besprochenen Falle. Man erhält hierbei eine ähnliche Fällung beim Verdünnen mit Wasser. Dieser Körper aber liefert nach dem Lösen in Wasser ein von der Barbitursäure verschiedenes krystallisirtes Product, das beim Versuche es umzukrystallisiren eine sehr schwer lösliche pulverförmige Substanz hinterliefs, die sich nach ihren Eigenschaften als reine Hydurilsäure erkennen liefs. Auch die in der reichen Arbeit von Baeyer als Oxyhydurilsäure beschriebene Substanz habe ich in kleiner Menge erhalten, nebst einigen anderen, über deren Natur ich noch nicht im Reinen bin.

Es ist mir nach diesen meinen Erfahrungen über die Wirkung der Schwefelsäure nicht zweifelhaft, dafs das am Anfange meiner Arbeit erwähnte gelbe Ammoniaksalz, was im Verhalten Aehnlichkeit mit dem thionursauren Ammoniak hat, eine diesem entsprechende reducirtere Verbindung ist, und es möchte sich vielleicht der zweite erwähnte Körper von dieser Verbindung in derselben Art ableiten, wie das Xanthinin von dem thionursauren Ammoniak.

---

*) 0,327 Grm. des aus der Parabansäure erhaltenen oxalursauren Kali's gaben 0,1658 schwefelsaures Kali.

Die Formel dieses Salzes verlangt :

	berechnet	gefunden
K	22,9	22,8.

Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe; von *A. Wurtz**).

Umwandlung des Diallyls zu Hexylen. — In einer vorausgegangenen Mittheilung habe ich der Einwirkung des Natriums auf das zweifach-jodwasserstoffsaure Diallyl erwähnt und bemerkt, dafs unabhängig von einer kleinen Menge Diallyl, welches unter Wasserstoffentwickelung im freien Zustand ausgeschieden zu sein scheint, hierbei ein Kohlenwasserstoff sich bildet, welcher den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Hexylens zeigt.

Ich habe diesen Kohlenwasserstoff in hinreichender Menge darstellen wollen, um seine Eigenschaften mit denen des von Wanklyn und Erlenmeyer erhaltenen Hexylens vergleichen zu können. Bei einer Operation habe ich 80 Grm. der zweifach-jodwasserstoffsauren Verbindung mit einer Legirung von 1 Th. Natrium und 2 Th. Zinn behandelt. Ich habe diese Legirung gepulvert; ich habe dann Natrium in kleinen Stücken, dann die zweifach-jodwasserstoffsaure Verbindung zugesetzt und das Ganze in einem Kolben erhitzt, auf welchen eine mittelst einer Kältemischung abgekühlte Schlangenröhre aufgesetzt war. Nach beendeter Operation habe ich im Oelbade destillirt und das Product mit Natrium in einem geschlossenen Gefäfse erhitzt. Bei nochmaliger Destillation begann das Sieden bei 60°, aber das Thermometer stieg rasch auf 68°. Ich habe etwa 6 Grm. eines zwischen 68 und 70° übergehenden Kohlenwasserstoffs aufgesammelt. Bei einer anderen Operation ging der erste Tropfen Flüssigkeit bei 68° über, und das Destillat ergab genau die Zu-

*) Compt. rend. LVIII, 1087.

sammensetzung des Hexylens. Ich gebe im Folgenden die von mir erhaltenen Zahlen :

	68°	68-70°	C_6H_{12}
Kohlenstoff	85,4	85,6	85,7
Wasserstoff	14,6	14,2	14,3
	100,0	99,8	100,0.

Das specifische Gewicht des erhaltenen Kohlenwasserstoffs war 0,6937 bei 0°. Die Dampfdichte wurde = 2,989 gefunden, die theoretisch sich berechnende ist = 2,908.

Nach Wanklyn und Erlenmeyer siedet das aus Mannit dargestellte Hexylen bei 68 bis 70°. Ich habe das specifische Gewicht desselben = 0,6986 bei 0° gefunden.

Der Kohlenwasserstoff vereinigte sich energisch mit Brom. Die hierbei entstehende Bromverbindung zersetzt sich bei der Destillation theilweise. Ich habe sie auf essigsaures Silber einwirken lassen und eine zweifach-essigsaure Verbindung erhalten, aus welcher durch Einwirkung von festem Kali eine kleine Menge Hexylglycol gewonnen werden konnte. Letzteres ging gegen 205° über und schien mir sowohl mit dem Hexylglycol identisch zu sein, welches mit Hexylen aus Mannit bereitet war, als auch mit dem mit Hexylen bereiteten, welches aus Chlorhexyl $C_6H_{13}Cl$ dargestellt war. Ich werde nächstens dieses Glycol genauer beschreiben; ich will jetzt nur noch anführen, dafs sein Siedepunkt bei 205 bis 210° liegt, dafs sein specifisches Gewicht = 0,9669 ist und dafs es sich in Wasser, in Alkohol und in Aether löst.

Einige Gramme des durch Einwirkung von Natrium auf das zweifach-jodwasserstoffsaure Diallyl erhaltenen Kohlenwasserstoffs wurden im Wasserbade mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt. Es bildete sich eine Verbindung, die bei der Destillation bei 165 bis 168° überging und bei der Analyse Zahlen ergab, welche der Formel C_6H_{12}, HJ entsprechen. Wanklyn und Erlenmeyer geben 165° als Siedepunkt der aus Hexylen und Jodwasserstoffsäure erhal-

tenen Verbindung an, und 167,5° als den Siedepunkt der bei der Reduction des Mannits bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entstehenden Verbindung.

Man sieht, dafs der eben beschriebene Kohlenwasserstoff die physikalischen und die chemischen Eigenschaften des Hexylens besitzt und dafs — so weit man auf Grundlage solcher Versuche, wie die von mir angestellten sind, urtheilen darf — man auf die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe schliefsen kann.

Unabhängig von dem Hexylen bilden sich bei der Einwirkung des Natriums auf das zweifach-jodwassserstoffsaure Diallyl noch ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe von sehr hoch liegendem Siedepunkt. Nach dem Erhitzen dieser Kohlenwasserstoffe mit Natrium wurden sie der Destillation unterworfen; das Thermometer stieg zuletzt bis über 200°. In dem Destillat ist der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ enthalten, welcher zwischen 190 und 200° übergeht. Er bildet sich bei der Einwirkung des Natriums auf die einfach-jodwasserstoffsaure Verbindung C_6H_{10}, HJ :

$$2\,C_6H_{11}J + 2\,Na = 2\,NaJ + C_{12}H_{22}.$$

Die einfach-jodwasserstoffsaure Verbindung ihrerseits resultirt aus der Einwirkung des Natriums auf die zweifach-jodwasserstoffsaure Verbindung, welche verwickelte Einwirkung man durch die folgenden Gleichungen ausdrücken kann.

$$C_6H_{10}, H_2J_2 + Na_2 = C_6H_{12} + 2\,NaJ;$$

$$2\,(C_6H_{10}, H_2J_2) + Na_2 = 2\,(C_6H_{10}, HJ) + 2\,NaJ + H_2.$$

Ich füge noch hinzu, dafs die Thatsache der Umwandlung des Diallyls zu Hexylen der von mir bereits ausgesprochenen Ansicht zur Unterstützung dient: dafs das Diallyl sich wie ein nicht gesättigter Kohlenwasserstoff aus der Reihe C_nH_{2n-2} verhält, deren erstes Glied das Acetylen ist.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Dritte Abhandlung.

Ueber die Natur der sogenannten Salylsäure;

von *E. Reichenbach* und *F. Beilstein.*

Durch Zerlegen des Salicylsäurechlorids mit Wasser hatte Chiozza *) eine Säure von der Zusammensetzung der gechlorten Benzoësäure erhalten. Limpricht und v. Uslar zeigten später **), dafs diese Säure von der eigentlichen Chlorbenzoësäure verschieden sei, worauf Kolbe und Lautemann ***) ihr den Namen *Chlorsalylsäure* beilegten. Durch Behandeln der Chlorsalylsäure mit Natriumamalgam gelang es Kolbe und Lautemann, das Chlor in derselben gegen Wasserstoff auszutauschen und eine Säure $C^7H^6O^2$ darzustellen, die indefs in mehrfacher Hinsicht von der gewöhnlichen Benzoësäure abwich. Diese Säure, welche Kolbe und Lautemann *Salylsäure* †) nannten, um an ihre Entstehung und an ihre Isomerie mit der Benzoësäure zu erinnern, zeigte sich in Wasser viel leichter löslich, als Benzoësäure. Sie krystallisirte nur in sehr kleinen Krystallnädelchen, welche nie die Form der Benzoëkrystalle zeigten. Ihr Schmelzpunkt war niedriger als der der Benzoësäure. Mit wenig Wasser erhitzt schmolz die Salylsäure zuerst zu einem klaren Oel und ihre heifs gesättigte wässerige Lösung trübte sich beim Erkalten stets milchig.

---

*) Diese Annalen LXXXIII, 317.

**) Daselbst CII, 264.

***) Daselbst CXV, 183.

†) Daselbst CXV, 187.

Auch die *Salze* der Salylsäure zeigten sich in Krystallform und Löslichkeit verschieden von den entsprechenden Salzen der Benzoësäure. So bildete der *salylsaure Kalk* nur Krystall*warzen*, die in Wasser viel löslicher waren als benzoësaurer Kalk, der bekanntlich leicht und in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Doch zeigten salylsaurer Kalk und Baryt denselben Krystallwassergehalt, wie die entsprechenden benzoësauren Salze, Salylsäure entwickelte mit Wasser gekocht denselben Geruch wie Benzoësäure und sublimirte in der letzteren Säure sehr ähnlichen Krystallnadeln.

Kekulé bestätigte*) die von Kolbe und Lautemann erhaltenen Resultate und führte als ein weiteres Unterscheidungszeichen zwischen Benzoësäure und Salylsäure an, dafs das Ammoniaksalz der Salylsäure mit Kupfervitriol einen blafsblauen amorphen Niederschlag giebt, während das Kupfersalz der Benzoësäure sich krystallinisch ausscheidet.

P. Griefs **) erhielt durch Zersetzen der, in siedendem Alkohol suspendirten, *Azo-Amidobenzoësäure* durch salpetrige Säure eine Säure $\text{Ɵ}^7H^6\text{Θ}^2$, die er in vielen Eigenschaften von der gewöhnlichen Benzoësäure abweichend fand. Er überzeugte sich aber durch eine vergleichende Untersuchung, dafs seine Säure identisch war mit Kolbe und Lautemann's Salylsäure.

Kolbe und Lautemann sprachen die Vermuthung aus †), die Isomerie der beiden Benzoësäuren möchte ihren Grund in der Verschiedenheit der in diesen Säuren enthaltenen Radicale Ɵ^6H^5 haben. Doch zeigte Cannizzaro ††), dafs

---

*) Diese Annalen CXVII, 158.

**) Daselbst CXVII, 34.

†) Daselbst CXV, 169.

††) Daselbst Supplementbd. I, 274.

beide Säuren bei der trockenen Destillation mit Baryt ein durchaus identisches Benzol liefern.

Aus den vorhandenen Beobachtungen läfst sich der Schlufs ziehen, dafs die Isomerie der Salylsäure mit der Benzoësäure eine mehr physikalische ist. Unterschiede im Krystallwassergehalte der Salze z. B., wie sie so deutlich bei den isomeren Chlor- oder Nitrobenzoësäuren auftreten, finden hier nicht statt. Ein eingehenderes Studium der Salylsäure zeigte uns endlich, dafs hier nicht einmal eine physikalische Isomerie stattfindet, dafs *die auf verschiedenem Wege gewonnene sogenannte Salylsäure nichts als eine mehr oder weniger verunreinigte Benzoësäure ist.* Kleine Beimengungen anderer Säuren zur Benzoësäure genügen, um die physikalischen Eigenschaften der letzteren in der auffallendsten Weise zu modificiren. Dieses merkwürdige Verhalten der Benzoësäure hat die oben genannten Chemiker zur Annahme einer isomeren Modification der Benzoësäure verleitet.

1. *Salylsäure aus Chlorsalylsäure.*

Zur Darstellung der *Chlorsalylsäure* befolgten wir den von Kolbe und Lautemann eingeschlagenen Weg. Trocknes salicylsaures Natron wurde mit der äquivalenten Menge (2 Molecule) Phosphorsuperchlorid erhitzt und das Destillat rectificirt. Der über 240° siedende Antheil wurde besonders aufgefangen, durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, die alkalische Lösung durch Salzsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es gelingt zwar so, die Hauptmenge der stets wieder erzeugten Salicylsäure zu entfernen, doch ist auf diesem Wege ein ganz von letzterer Säure freies Präparat nur unter beträchtlichem Verlust zu erhalten. Die so sehr verschiedene Löslichkeit der Kalksalze der Salicyl- und Chlorsalylsäure

giebt indefs ein sehr einfaches Mittel an die Hand, beide Säuren fast quantitativ von einander zu trennen.

Zu diesem Zweck wird das durch die Zersetzung des salicylsauren Natrons mit Phosphorsuperchlorid erhaltene Destillat durch eine Rectification zunächst von dem meisten Phosphoroxychlorid befreit, dann ohne Weiteres durch Kochen mit Natronlauge zersetzt und die vom ungelösten Salyltrichlorid abfiltrirte Lauge durch Salzsäure gefällt. Das rohe Säuregemenge löst man in der geringsten Menge siedenden Wassers und versetzt diese Lösung mit einem kleinen Ueberschufs einer dünnen Kalkmilch. Fast die ganze Menge der Salicylsäure schlägt sich hierbei in Gestalt des in Wasser ganz unlöslichen, neutralen (basischen) Kalksalzes von Piria $Є^7H^4Ca^2Θ^3$ nieder, während *alle* Chlorsalylsäure, deren Kalksalz in Wasser aufserordentlich löslich ist, gelöst bleibt. Man befördert die völlige Abscheidung der Salicylsäure, indem man die Flüssigkeit unter häufigem Umrühren einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Man filtrirt dann vom salicylsauren Kalke ab und fällt das Filtrat durch Salzsäure. Die gefällte Säure braucht man nur ein- höchstens zweimal aus Wasser umzukrystallisiren, um sie vollkommen rein zu erhalten. Sollte indessen durch eine einmalige Behandlung des Säuregemenges mit Kalkmilch keine vollständige Abscheidung der Salicylsäure erreicht worden sein, so braucht man nur die Chlorsalylsäure abermals in Wasser zu lösen und sie in der oben beschriebenen Weise einer zweiten Behandlung mit Kalkmilch zu unterwerfen. Man entfernt dann leicht die letzten Antheile Salicylsäure und gewinnt eine chemischreine Chlorsalylsäure. Die Umwandlung der Chlorsalylsäure in Salylsäure gelingt leicht durch Behandeln der siedenden wässerigen Lösung derselben mit Natriumamalgam, in der von Kolbe und Lautemann beschriebenen Weise. Die

nach völliger Zersetzung der Chlorsalylsäure durch Salzsäure gefällte *Salylsäure* zeigt die oben angeführten Eigenschaften. Und doch ist diese scheinbar isomere Modification der Benzoësäure nichts als gewöhnliche Benzoësäure, verunreinigt durch eine sehr geringe Beimengung eines Nebenproductes, wahrscheinlich Oxybenzoësäure oder Salicylsäure, entstanden durch die Einwirkung des freiwerdenden Natrons auf Chlorsalylsäure.

Nichts ist leichter, als aus dieser scheinbar so ganz verschiedenen Salylsäure Benzoësäure mit allen ihren characteristischen Eigenschaften darzustellen. Man braucht nur die rohe Salylsäure mit viel Wasser einer Destillation zu unterwerfen. Die reine Salylsäure geht leicht mit den Wasserdämpfen über. Nachdem man die Destillation einige Tage lang fortgesetzt hat, übersättigt man die sämmtlichen Destillate mit Sodalösung, dampft die Flüssigkeiten auf ein kleines Volumen ein und fällt mit Salzsäure. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren der gefällten Säure erhält man *Benzoësäure* mit allen characteristischen Eigenschaften dieser Säure.

Die so gereinigte *Salylsäure* zeigt genau denselben Schmelzpunkt wie Benzoësäure, ihre heifs gesättigte wässerige Lösung trübt sich nicht mehr milchig beim Erkalten, sie verhält sich gegen Kupfersalze wie gewöhnliche Benzoësäure. Ihr Kalksalz krystallisirt nicht mehr in Warzen, sondern in den bekannten glänzenden Nadeln des benzoësauren Kalkes. Dafs der salylsaure Kalk im Krystallwassergehalt keinen Unterschied vom benzoësauren Kalk zeigt, haben schon Kolbe und Lautemann nachgewiesen. Durch diese Reinigung der sogenannten Salylsäure hat auch die Löslichkeit dieser Säure so wie ihres Kalksalzes in Wasser bedeutend abgenommen Es ist auffallend, wie selbst verschwindend kleine Beimengungen die Löslichkeit der gewöhnlichen Benzoësäure und ihrer Salze zu erhöhen im Stande sind.

Nach diesen Beobachtungen scheint es uns keinem Zweifel mehr unterworfen zu sein, dafs die Salylsäure nichts als eine mehr oder weniger verunreinigte Benzoësäure ist. Befreit man sie durch eine Destillation mit Wasser von den nichtflüchtigen Beimengungen (Oxybenzoësäure oder Salicylsäure), so erhält man Benzoësäure, die keinen Unterschied mehr von der aus Hippursäure gewonnenen Säure zeigt. — Um übrigens die letzten Zweifel in dieser Hinsicht zu verbannen, haben wir unsere gereinigte Salylsäure nitrirt. Salylsäure wurde nach der Vorschrift Voit's *) mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt und die entstandene *Nitrosalylsäure* durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Wir überzeugten uns zunächst durch die Analyse von der Reinheit unseres Productes.

0,3254 Grm. gaben 0,597 $ЄΘ^2$ und 0,0944 $H^2Θ$.

	Berechnet	Gefunden
Є	50,3	50,0
H	3,0	3,2.

Diese *Nitrosalylsäure* zeigte dieselbe Krystallform und Löslichkeit wie Nitrobenzoësäure. Sie schmolz wie diese unter Wasser und besafs genau denselben Schmelzpunkt wie Nitrobenzoësäure **). Auch ihre Salze zeigten sich in allen Stücken identisch mit den entsprechenden Salzen der letzteren Säure.

Nitrosalylsaurer Kalk bildete kleine weifse Krystalle, welche bei 150° ein Molecul Wasser verloren.

---

*) Diese Annalen XCIX, 101.

**) Wir lassen hier und in der Folge alle speciellen Zahlenangaben weg. Sie haben für den eigentlichen Zweck unserer Arbeit nur einen untergeordneten Werth. Wir haben es vorgezogen, alle vergleichende Versuche der isomeren Substanzen durch unmittelbares Zusammenbringen der betreffenden Körper einzustellen. Es ist klar, dafs bei so feinen Versuchen, wie Isomerie in der organischen Chemie, nur auf diesem Wege sich ein sicheres Resultat erzielen läfst.

0,7075 Grm. verloren bei 150° :

	Berechnet	Gefunden
$H^2\Theta$	8,8	8,4.

Als Gegenversuch wurde Benzoësäure nach dem oben angeführten Verfahren in Nitrobenzoësäure verwandelt und aus der gereinigten Säure das Kalksalz dargestellt.

0,5800 Grm. *nitrobenzoësaurer Kalk* verloren bei 150° 0,0502 $H^2\Theta$.

	Berechnet	Gefunden
$H^2\Theta$	8,8	8,5.

Nitrosalylsaurer Baryt $\Theta^7H^4(N\Theta^2)Ba\Theta^2 + 2H^2\Theta$ bildete schöne, stark glänzende Krystallnadeln, die bei 150° ihr Krystallwasser (2 Molecule) verloren.

0,3134 Grm. verloren bei 150° 0,041 $H^2\Theta$.

	Berechnet	Gefunden
2 $H^2\Theta$	13,3	13,1.

Nitrobenzoësaurer Baryt zeigte sich von diesem Salze in nichts verschieden.

0,304 Grm. verloren bei 150° 0,03096 $H^2\Theta$.

	Berechnet	Gefunden
2 $H^2\Theta$	13,3	13,0.

Wie der nitrosalylsaure Kalk in Löslichkeit und Krystallform durchaus mit nitrobenzoësaurem Kalke übereinstimmte, so war auch nitrosalylsaurer Baryt vollkommen identisch mit nitrobenzoësaurem Baryt.

2. *Salylsäure aus Azo-Amidobenzoësäure.*

Nachdem die Identität der sogenannten Salylsäure aus Chlorsalylsäure mit Benzoësäure festgestellt war, mufste es sehr wahrscheinlich erscheinen, dafs auch die nach dem Verfahren von Griefs *) dargestellte Salylsäure nichts als unreine Benzoësäure sei, zumal da Griefs durch vergleichende Untersuchungen sich von der Identität seiner Säure mit der Kolbe und Lautemann'schen Säure überzeugt hatte. Un-

*) Diese Annalen CXVII, 33.

sere Versuche haben diese Vermuthung auf's Vollkommenste bestätigt. Auch aus der Griefs'schen Salylsäure haben wir mit Leichtigkeit Benzoësäure mit allen ihren Eigenschaften abscheiden können.

Die nach dem Griefs'schen Verfahren dargestellte Salylsäure hält nur viel hartnäckiger die Beimengungen zurück, als die Salylsäure aus Chlorsalylsäure. Diese Beimengungen bestehen wesentlich aus Nitrobenzoësäure, vielleicht auch aus etwas Oxybenzoësäure. Um aus Azo-Amidobenzoësäure Salylsäure darzustellen, suspendirt man erstere in siedendem Alkohol und leitet in die Flüssigkeit einen Strom salpetriger Säure. Die Azo-Amidobenzoësäure löst sich hierbei unter Stickstoffentwickelung als Salylsäure auf. Man hat :

$$\underset{\text{Azo-Amido-benzoësäure}}{C^{14}H^{11}N^{3}O^{4}} + \underset{\text{Alkohol}}{2\,C^{2}H^{6}O} + NHO^{2} = \underset{\text{Salylsäure}}{2\,C^{7}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Aldehyd.}}{2\,C^{2}H^{4}O} + 2\,H^{2}O + N^{4}$$

Statt erst Azo-Amidobenzoësäure darzustellen, kann man auch unmittelbar Amidobenzoësäure in siedendem Alkohol lösen und durch überschüssige salpetrige Säure zersetzen :

$$C^{7}H^{7}NO^{2} + NHO^{2} + C^{2}H^{6}O = C^{7}H^{6}O^{2} + N^{2} + C^{2}H^{4}O + 2\,H^{2}O.$$

Wie aber schon früher gelegentlich der analogen Zersetzung der isomeren Azo-Amidodracylsäure bemerkt wurde *), mufs man hierbei mit dem Einleiten der salpetrigen Säure behutsam zu Werke gehen. Läfst man die Einwirkung dieses Gases nur etwas zu lange andauern, so ist der Salylsäure eine namhafte Menge Nitrobenzoësäure beigemengt, von der die Salylsäure weder durch Umkrystallisiren, noch durch Sublimiren zu befreien ist. Man erhält in solchen Fällen bei der Analyse der Salylsäure einen beträchtlichen Verlust im Kohlenstoff. Dieses ist auch sehr deutlich an der von Griefs mitgetheilten **) Analyse seiner Salylsäure zu bemerken.

---

*) Diese Annalen CXXVIII, 272.

**) Daselbst CXVII, 66.

Salylsäure	berechnet	gefunden (Griefs)
C	68,8	68,1
H	4,9	4,9.

Eine so stark verunreinigte Salylsäure ist übrigens schon daran zu erkennen, dafs sie mit Ammoniak übergossen eine gelbe Lösung giebt.

Um aus der nach dem Verfahren von Griefs dargestellten Salylsäure reine Benzoësäure zu gewinnen, unterwirft man sie zunächst in der oben beschriebenen Weise mit Wasser einer Destillation. Eine höchst geringe Menge Nitrobenzoësäure begleitet hierbei die Salylsäure, und man erhält daher auch durch blofses Umkrystallisiren nicht sofort reine Benzoësäure, wie oben aus der Chlorsalylsäure. Wenn auch die so gereinigte Salylsäure schon viel von ihren Eigenthümlichkeiten eingebüfst hat, so sind doch die erhaltenen Krystalle noch klein und wenig glänzend. Man behandelt defshalb die gereinigte Salylsäure mit Phosphorsuperchlorid und rectificirt das erhaltene Salylchlorid. Die zuerst übergehenden Antheile sind reines Chlorbenzoyl, was später destillirt enthält das höher siedende Nitrobenzoylchlorid.

Wollte man das ganze Destillat unmittelbar durch Wasser zersetzen, wie es z. B. Griefs ausgeführt hat *), so würde man wieder undeutlich krystallisirte Salylsäure erhalten. Indem man aber nur die ersten Portionen des Destillats auffängt, kann man daraus leicht chemisch-reine Benzoësäure gewinnen. Man benutzt dazu am Besten diejenigen Antheile des Destillats, welche von 110° bis zum Siedepunkte des Chlorbenzoyls (196°) übergehen. Wird dieses Destillat zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorids an feuchter Luft stehen gelassen, so erstarrt es bald zu einem Brei glänzender Krystalle von Benzoësäure, die schon nach einmaligem Umkry-

*) Diese Annalen CXVII, 35.

stallisiren vollkommen rein sind. Die so erhaltene Benzoësäure zeigt den Glanz, die Krystallform, Löslichkeit und den Schmelzpunkt der gewöhnlichen Benzoësäure. Damit ist denn auch die Identität der Griefs'schen Salylsäure mit Benzoësäure nachgewiesen.

Das durch Behandeln der Salylsäure mit Phosphorsuperchlorid erhaltene *Salylchlorid* zeigt bei der Rectification den Siedepunkt des Chlorbenzoyls; es liefert mit concentrirtem Ammoniak ein *Amid*, das dieselbe Krystallform, Löslichkeit und denselben Schmelzpunkt von Benzamid zeigt.

Wir haben auch die Griefs'sche Salylsäure nitrirt und daraus, wie vorauszusehen war, Nitrobenzoësäure mit allen ihren Eigenschaften erhalten.

0,140 Grm. dieser *Nitrosalylsäure* lieferten 0,2578 Grm. CO^2 und 0,0462 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
C	50,3	50,2
H	3,0	3,6.

Nitrosalylsaurer Kalk enthielt ein Molecul Krystallwasser.

0,3834 Grm. verloren bei 150° 0,032 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	8,8	8,3.

Nitrosalylsaurer Baryt enthielt zwei Molecule Krystallwasser.

0,4794 Grm. verloren bei 150° 0,0629 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
$2\,\text{H}^2\text{O}$	13,3	13,1.

Von einer „Isomerie" dieser Salylsäure mit Benzoësäure kann daher wohl nicht mehr die Rede sein.

Sehr auffallend bleibt es immer, dafs schon so geringe Beimengungen hinreichend sind, um die physikalischen Eigenschaften der Benzoësäure in der auffallendsten Weise zu modificiren. Die Hartnäckigkeit, mit welcher diese Beimengungen der Benzoësäure anhaften, scheint ihren Grund zu

haben in der geringeren Löslichkeit der ersteren. Wandelt man daher die Benzoësäure (Salylsäure) in einen Körper von geringerer Löslichkeit um, z. B. in Nitrobenzoësäure, so lassen sich die Beimengungen viel leichter entfernen. Man kann selbst aus roher Salylsäure unmittelbar chemisch-reine Nitrobenzoësäure darstellen, die sich in nichts von der aus Benzoësäure dargestellten Säure unterscheidet.

Die Thatsache, dafs kleine Verunreinigungen die äufseren Eigenschaften der Benzoësäure so sehr verändern, ist übrigens nicht neu. Fittig hat schon längst diese Beobachtung gemacht *). Zu den von ihm angestellten Versuchen können wir noch die folgenden hinzufügen, welche zugleich die auffallende Erscheinung bestätigen, dafs kleine Beimengungen die Löslichkeit der Benzoësäure und ihrer Salze in erheblicher Weise erhöhen. Versetzt man eine heifs gesättigte wässerige Lösung der Benzoësäure mit einer geringen Menge Nitrobenzoësäure, so scheidet sich beim Erkalten die Benzoësäure nicht mehr in den bekannten glänzenden Krystallen aus, sondern in Flocken. Diese Flocken sind in Wasser leichter löslich als Benzoësäure, die heifs gesättigte Lösung derselben trübt sich beim Erkalten milchig. Der Schmelzpunkt ist viel niedriger als der der Benzoësäure. Versucht man aus dieser unreinen Benzoësäure ein Kalksalz darzustellen, so erhält man statt der glänzenden Krystallnadeln des benzoësauren Kalks ein in Warzen krystallisirendes Salz. Weder durch Umkrystallisiren, noch durch Umsublimiren läfst sich aus dieser Säure wieder gewöhnliche Benzoësäure darstellen. Man erreicht dieses nur, sobald die beigemengte Nitrobenzoësäure in eine löslichere Verbindung übergeführt wird, z. B. in Amidobenzoësäure. Man löst zu diesem Zweck die nitrobenzoësäurehaltige Benzoësäure in concentrirtem Ammoniak, sättigt

---

*) Diese Annalen CXX, 222 u. 223.

die Lösung mit Schwefelwasserstoff, erhitzt während einiger Zeit zum Kochen, verjagt im Wasserbade das überschüssige Schwefelammonium und übergiefst den Rückstand mit Salzsäure. Die gefällte Säure liefert schon nach einmaligem Umkrystallisiren reine Benzoësäure.

Eine solche mit Nitrobenzoësäure versetzte Benzoësäure wurde mit Wasser der Destillation unterworfen. Die aus dem Destillate erhaltene Säure war unkrystallinisch, sie zeigte alle Eigenschaften der nach dem Verfahren von Griefs dargestellten Salylsäure. Eine verschwindend kleine Menge Nitrobenzoësäure hatte sich also gleichzeitig verflüchtigt. Dieses Minimum an fremder Substanz, das weder auf die Zusammensetzung der Säure, noch auf den Wassergehalt des daraus dargestellten Kalksalzes einen Einflufs auszuüben vermochte, hatte nichtsdestoweniger hingereicht, um Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit der Benzoësäure ganz wesentlich zu verändern. Aus dieser Benzoësäure wurde das Kalksalz dargestellt, dasselbe konnte nicht in gröfseren Krystallnadeln erhalten werden; es zeigte sich in Wasser löslicher als benzoësaurer Kalk. 10,5205 Grm. der bei 9° gesättigten Lösung wurden mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Der oxalsaure Kalk wurde als Aetzkalk gewogen. Man erhielt 0,093 Grm. CaO.

Also löste sich 1 Theil des benzoësauren Kalkes in *21,5* Theilen Wasser. Frühere Versuche ergaben für die Löslichkeit des chemisch-reinen benzoësauren Kalkes folgende Werthe :

1 Theil löste sich bei 5° in 37,7 Theilen Wasser.

Otto*) fand für die Löslichkeit des benzoësauren Kalkes : 1 Theil benzoësaurer Kalk löst sich bei 12° in *28,6* Theilen Wasser.

---

*) Diese Annalen CXXII, 162.

Auf diese einfache Weise erklären sich daher auch die grofsen Verschiedenheiten, welche Otto *) in der Löslichkeit der auf verschiedenem Wege erhaltenen Benzoësäuren und deren Kalksalze beobachtet hat.

Fassen wir die gegenwärtig feststehenden Thatsachen zusammen, so finden wir, dafs es *zwei* isomere Nitrobenzoësäuren und drei isomere Chlorbenzoësäuren **) giebt, dafs aber aus diesen Säuren stets nur eine und dieselbe Benzoësäure gewonnen werden kann. Die Existenz einer isomeren Benzoësäure ist überhaupt wenig wahrscheinlich, wenn man die analogen Verhältnisse in anderen Säurereihen untersucht. So giebt es nur *eine* Kohlensäure und Glycolsäure, wohl aber zwei Milchsäuren. Die verhältnifsmäfsig nur feinen Unterschiede der beiden Milchsäuren treten bei den nächst homologen Säuren $Ɵ^4H^8Θ^3$ schon viel schärfer hervor. Steigen wir also in einer homologen Säurereihe herunter, so sehen wir, dafs die Unterschiede der isomeren Glieder stets feiner werden, bis sie endlich bei dem Anfangsgliede ganz erlöschen, oder möglicherweise auch so fein werden, dafs wir sie mit den gegenwärtigen Mitteln der Wissenschaft nicht mehr zu erfassen vermögen. So kennt man daher auch zwei isomere Toluylsäuren, aber bis jetzt nur eine einzige Benzoësäure.

Laboratorium in Göttingen, den 21. Juli 1864.

---

*) Diese Annalen CXXII, 162.

**) Eine die Verhältnisse dieser Säure näher beleuchtende Arbeit wird in der nächsten Zeit publicirt werden.

Ein Versuch für Vorlesungen;

von *J. Schiel.*

In eine Proberöhre bringt man Silbersuperoxyd, zieht sie in der Mitte aus, schmilzt sie zu und bringt sie vorsichtig in eine wohlausgetrocknete Flasche mittlerer Gröfse mit eingeschliffenem Stöpsel. Die Flasche wird sodann mit trockenem Chlorgas gefüllt, der Stöpsel aufgesetzt und die Proberöhre durch Schütteln zerbrochen. Das Chlorgas fängt sogleich an abzublassen und nach wenigen Secunden ist die Flasche mit farblosem Sauerstoff gefüllt. Bei Anwendung von Oxyd geht die Farbenveränderung weniger rasch von Statten. Die Mengen von Chlor und Superoxyd müssen im Verhältnifs der Aequivalente stehen. Das Superoxyd bereitet man sich leicht durch Ueberleiten von ozonificirtem Sauerstoff über trockenes Silberoxyd, das in einem Porcellanschiffchen enthalten ist und mit einem etwas langen Platindraht von Zeit zu Zeit umgerührt wird. Das Ozonificiren des Sauerstoffs geschieht vermittelst eines mäfsig starken Inductionsapparats und einer Siemens'schen Röhre.

Auf die Gleichung $Cl_2 + Ag\Theta = AgCl + Cl\Theta$, zu deren experimentellen Lösung ich einige Versuche unternommen habe, d. h. auf die Darstellung des Chloroxyds ClO_2 oder $Cl\Theta$ überhaupt werde ich gelegentlich zurückkommen.

Ueber die Farbstoffe der Galle;

von *G. Städeler* *).

Obwohl die Gallenpigmente wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen sind, so sind wir doch über die Zusammensetzung und die chemische Natur dieser Stoffe wenig aufgeklärt. Wir besitzen zahlreiche Analysen von Scherer**), Hein***) und Heintz†), aber die erhaltenen Resultate zeigen keine Uebereinstimmung, und Scherer und Hein versuchten es defshalb auch nicht, Formeln für die analysirten Körper zu berechnen. Heintz extrahirte die von Cholesterin, Fett und Erden möglichst befreiten Gallensteine mit kohlensaurem Natron und fällte aus der Lösung das Gallenpigment mit Salzsäure. Auf diese Weise wurde ein dunkel grünlich brauner Körper erhalten, das *Biliphäin*, dessen Zusammensetzung am nächsten mit der Formel $C_{31}H_{18}N_2O_9$ übereinstimmte. Heintz analysirte auch den durch freiwillige Oxydation aus dem Biliphäin entstehenden grünen Farbstoff, das *Biliverdin*, und da er dieses der Formel $C_{16}H_9NO_5$ entsprechend zusammengesetzt fand, so hielt er es für wahrscheinlich, dafs das Biliphäin 1 Aeq. Kohlenstoff mehr enthalte, als sich aus der Analyse ergeben hatte, also nach der Formel $C_{32}H_{38}N_2O_9$ zusammengesetzt sei.

Aber auch gegen diese Formel läfst sich ein Einwand erheben, nämlich der, dafs wir keinen organischen Körper kennen, welcher eine ungerade Zahl von Sauerstoffäquiva-

*) Aus der Vierteljahrsschrift der naturf. Gesellschaft in Zürich mitgetheilt.

**) Diese Annalen LIII, 377.

***) J. pr. Chem. XL, 47.

†) Pogg. Annalen LXXXIV, 106.

lenten enthält, und es wurde daher mehr als wahrscheinlich, dafs das von Heintz analysirte Biliphäin ein Gemenge von verschiedenen Farbstoffen gewesen sei. Diese Ansicht erhielt schliefslich ihre Bestätigung durch eine Untersuchung von Valentiner*), welchem es gelang, aus Galle und aus Gallensteinen mit Chloroform einen Farbstoff auszuziehen, der in rothen Krystallen anschofs und in ausgezeichneter Weise die bekannte Gmelin'sche Gallenpigmentreaction gab. Valentiner glaubte in dem Gallenroth, das er für identisch mit dem Hämatoidin hielt, die einzige Ursache dieser Reaction zu erkennen, während Brücke **) nachwies, dafs das Gallenroth in alkalischer Lösung durch Sauerstoffaufnahme in Biliverdin übergehe, dafs dieses auch in der mit Chloroform extrahirten menschlichen Galle enthalten sei, und mit Salpetersäure, wie schon Heintz beobachtet, ebenfalls ein lebhaftes Farbenspiel zeige. Eine Analyse des Gallenrothes ist nicht gemacht worden, und vergleicht man die Formel, welche sich aus Robin's Analysen für das *Hämatoïdin* ***) berechnet: $C_{30}H_{18}N_2O_6$, mit der Formel des *Biliverdins*: $C_{16}H_9NO_5$ oder $C_{32}H_{18}N_2O_{10}$, so ergiebt sich, dafs das letztere im Verhältnifs zum Stickstoff mehr Kohlenstoff enthält, als das Hämatoïdin, dafs also, wenn Robin's Analysen richtig sind, das Biliverdin nicht durch Oxydation aus dem Hämatoïdin entstehen kann.

Vor etwa 8 Jahren habe ich †) gemeinschaftlich mit Frerichs darauf aufmerksam gemacht, dafs die Gallensäuren durch ein sehr einfaches Verfahren in Farbstoffe verwandelt werden können, und dafs diese Körper in ihrem

---

*) Günzburg's Zeitschrift, 1858, S. 46.

**) Wiener Sitzungsber. d. Acad. d. W. XXXV, 13.

***) Diese Annalen CXVI, 89.

†) Mittheil. d. naturf. Gesellschaft in Zürich IV, 100.

Verhalten gegen Salpetersäure viel Aehnlichkeit mit den natürlich vorkommenden Gallenpigmenten zeigen. Es lag die Ansicht nahe, dafs die Gallenpigmente ihr Entstehen der aus dem Darmkanal resorbirten, oder bei Icterus der aus der Leber in die Blutbahn gelangten Galle zu verdanken hätten, und wir wurden in dieser Ansicht bestärkt, da wir fanden, dafs nach der Injection von gallensauren Salzen der Harn von Hunden, wenn nicht regelmäfsig, doch in den meisten Fällen beträchtliche Mengen von wirklichem Gallenpigment enthielt. — Unsere Versuche sind theils von unseren Schülern, theils von anderen Forschern mit gleichem Resultat oft wiederholt worden und Niemand läugnet die Richtigkeit der von uns beobachteten Thatsache. Meinungsverschiedenheiten herrschen nur darüber, ob die Gallensäuren in der Blutbahn direct in Pigmente verwandelt werden, oder ob die Pigmentbildung der auflösenden Wirkung dieser Säuren auf das Blutroth zugeschrieben werden müsse. Durch blofse Injectionsversuche, wie es bisher geschehen ist, liefs sich die Frage offenbar nicht genügend beantworten, während von einer vergleichenden chemischen Untersuchung der künstlichen und der natürlich vorkommenden Gallenpigmente bestimmte Aufschlüsse zu erwarten standen.

Um diese Vergleichung vornehmen zu können, habe ich mich zunächst mit einer Untersuchung der natürlichen Gallenpigmente beschäftigt. — Indem ich die erhaltenen Resultate mittheile, benutze ich zugleich die Gelegenheit, allen Freunden und Collegen, die mich durch Zusendung von Material bei dieser Untersuchung unterstützt haben, meinen Dank hiermit auszusprechen.

Farbstoffe der menschlichen Gallensteine.

Stark pigmentirte Gallensteine, von denen einige rothbraun waren und fast ganz aus Pigment bestanden, wurden

zerrieben und durch Behandlung mit Aether von Cholesterin und Fett befreit. Der Rückstand wurde zur Entfernung von etwa beigemengter Galle mit heifsem Wasser extrahirt und dann nach dem Trocknen wiederholt mit Chloroform ausgekocht. Die Auszüge enthielten nur wenig Farbstoff; beim Verdunsten blieb ein geringer grünlichbrauner klebender Rückstand, in welchem man mit dem Mikroscop die von Valentiner beschriebenen elliptischen gelben Blättchen des Gallenroths in spärlicher Menge beobachtete.

Der mit Chloroform extrahirte Rückstand der Gallensteine wurde nun mit verdünnter Salzsäure behandelt. Es entwickelte sich Kohlensäure und das violette Filtrat, das übrigens mit Salpetersäure nur eine undeutliche Pigmentreaction gab, enthielt eine grofse Menge von Kalk neben etwas Magnesia, zum Theil an Phosphorsäure gebunden. Auch ohne quantitativen Versuch war leicht zu erkennen, dafs die entwickelte Kohlensäure und die vorhandene Phosphorsäure in keinem Verhältnifs standen zu den aufgefundenen Basen; diese mufsten also zum Theil an die organischen Körper gebunden gewesen sein.

Nach dem Auswaschen und Trocknen war der Rückstand dunkel braungrün. Siedendes Chloroform nahm jetzt eine sehr beträchtliche Menge des Farbstoffs auf. Die Auszüge waren anfangs dunkel gefärbt und hinterliefsen beim Verdunsten einen sehr dunkeln Rückstand, der bei der Hitze des Wasserbades schmolz und beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Bei der Behandlung dieser Masse mit absolutem Weingeist wurde neben anderen Stoffen ein braunes Pigment ausgezogen, das ich *Bilifuscin* nennen werde, während eine ansehnliche Menge von Gallenroth, *Bilirubin*, aber in sehr unreinem Zustande zurückblieb.

Als der Gallensteinrückstand an Chloroform kein braunes Pigment mehr abgab, hatte er eine helle Olivenfarbe angenommen. Er enthielt noch viel Gallenroth und daneben einen

grünen Farbstoff, *Biliprasin*, das sich in Weingeist mit schön grüner Farbe löste. Dieses wurde zunächst durch wiederholte Behandlung mit Weingeist entfernt und dann das Gallenroth vollends mit siedendem Chloroform extrahirt.

Nach den angegebenen Behandlungen blieb endlich ein in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren unlöslicher Rückstand, ein dunkler huminähnlicher Körper, für den der Name *Bilihumin* passend sein dürfte.

1) *Bilirubin.* — Um diesen Farbstoff, der in vorwiegender Menge in den menschlichen Gallensteinen vorkommt, zu reinigen, wurde er einige Male in Chloroform gelöst, die filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand mit Aether und Weingeist gewaschen. Der abfliefsende Weingeist zeigt sich immer mehr oder minder grün bis grünlichbraun gefärbt, während das Bilirubin als ein lebhaft rothes bis orangerothes, körnig-krystallinisches Pulver zurückblieb.

Bei der Analyse des so gereinigten Farbstoffes wurden Zahlen erhalten, die mit keiner annehmbaren Formel genügend übereinstimmen, woraus auf eine Verunreinigung geschlossen werden mufste. Diese zu beseitigen gelang mir dadurch, dafs ich die Chloroformlösung nur bis zur beginnenden Abscheidung von Bilirubin verdunsten liefs und sie dann durch Zusatz von Weingeist fällte. Auf diese Weise wurde das Bilirubin als amorphes orangefarbenes Pulver erhalten; ein ziemlich bedeutender Verlust war dabei nicht zu vermeiden.

Der erhaltene Farbstoff verbrannte auf Platinblech, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure verlor er bei 100° nahezu 1 pC. an Gewicht. Bei weiterem Erhitzen auf 120 bis 130° blieb das Gewicht constant. Beim Erhitzen im Glasrohr schmolz das Bilirubin, es blähte sich auf und entwickelte gelbe übelriechende Dämpfe, welche Bleipapier schwärzten. Dagegen wurde beim Verbrennen von 0,176 Grm. Substanz mit Kalk

und Salpeter, Auflösen der geglühten Masse in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Chlorbaryum keine Trübung wahrgenommen. — Die durch Bleipapier angezeigte Spur von Schwefel war auch in allen übrigen Pigmenten der Gallensteine nachzuweisen.

Das zu den folgenden Analysen benutzte Bilirubin war bei zwei Darstellungen erhalten worden.

I. 0,3765 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,927 Grm. Kohlensäure und 0,2125 Grm. Wasser.

0,2563 Grm, bei derselben Temperatur getrocknet, lieferten bei der Verbrennung mit Natronkalk eine Quantität Salmiak, aus welcher mit salpetersaurem Silber 0,252 Grm. Chlorsilber gefällt wurden.

II. 0,3105 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,764 Grm. Kohlensäure und 0,171 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich für das Bilirubin die Formel $C_{32}H_{18}N_2O_6$.

		berechnet		I.	II.
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	67,13	67,15	67,11
18 „	Wasserstoff	18	6,29	6,27	6,12
2 „	Stickstoff	28	9,79	9,59	—
6 „	Sauerstoff	48	16,79	16,99	—
		286	100,00	100,00.	

Ich habe schon angeführt, dafs die Farbe des Bilirubins verschieden ausfallen kann. Im amorphen Zustande ist es orangefarben, etwa wie Schwefelantimon, in krystallinischer Form hat es die lebhaft dunkelrothe Farbe der Chromsäure. Gut ausgebildete oder gar mefsbare Krystalle habe ich aus der reinen Chloroformlösung niemals erhalten. Bessere Krystalle erhält man direct aus der Galle; die krystallinische Ausscheidung wird in diesem Falle durch das gleichzeitige Vorkommen von Fett und Cholesterin in der Lösung vermittelt.

In Wasser ist das Bilirubin ganz unlöslich, spurweise löst es sich in Aether und wenig mehr in Weingeist. Die heifs bereitete weingeistige Lösung ist rein goldgelb, beim

Abkühlen wird sie heller und bei der Filtration bleibt die gröfste Menge des Farbstoffes an der Papierfaser haften, so dafs das Filtrat nur noch einen Stich ins Gelbe zeigt.

Chloroform *) löst das Bilirubin schon in der Kälte mit rein gelber bis blafs orangerother Farbe. Je krystallinischer es ist, um so schwerer erfolgt die Lösung; es ist dann anhaltendes Kochen nöthig. Die bei Siedehitze völlig gesättigte Lösung ist dunkel bräunlichroth.

Schwefelkohlenstoff und Benzol sind ebenfalls gute Lösungsmittel für das Bilirubin. Terpentinöl und fette Oele (Mandelöl) lösen es in der Wärme mit gelber Farbe.

In alkalischen Flüssigkeiten löst sich das Bilirubin mit tief orangerother Farbe und bei starker Verdünnung werden die Lösungen gelb, Eine 15 Millim. dicke Schicht der alkalischen Lösung ist bei 15000facher Verdünnung noch deut-

---

*) Im Handel kommt jetzt ziemlich häufig ein in beständiger Zersetzung begriffenes Chloroform vor. Frisch über etwas Alkali rectificirt, hat es den Geruch des reinen Chloroforms, es wird aber rasch sauer und nimmt den erstickenden Geruch des Phosgengases an. Ein solches in Zersetzung begriffenes Chloroform löst das Bilirubin mit grüner Farbe, ebenfalls werden die gelben Chloroformlösungen dadurch grün gefärbt.

Da weniger als 1 Milligr. Bilirubin zu dieser Reaction ausreichend ist, und dieselbe schon dann eintritt, wenn die Zersetzung des Chloroforms eben beginnt und der Geruch des Phosgengases noch nicht deutlich wahrzunehmen ist, so halte ich das Bilirubin für ein ausgezeichnetes Reagens, um Chloroform auf seine medicinische Anwendbarkeit zu prüfen. Bei gutem, aus Weingeist dargestelltem Chloroform habe ich die angeführte Zersetzung und die angeführte Reaction mit dem Bilirubin niemals beobachtet.

Aehnlich wie das in Zersetzung begriffene Chloroform wirkt auch freies Chlor. Alkalische Lösungen des Bilirubins werden dadurch zwar ohne weiteren Farbenwechsel gebleicht; setzt man dagegen zu einer gelben Chloroformlösung ganz wenig Chlorwasser, so tritt prachtvolle grüne Färbung ein. Ueberschufs von Chlor wirkt auch hier bleichend.

lich orangefarbig, bei 20000 facher Verdünnung tief goldgelb, bei 25000 bis 100000 facher Verdünnung rein gelb, wie Lösungen von neutralem chromsaurem Kali. Gelbliche Färbung ist in 15 Millim. dicker Schicht noch bei 500000-facher und in einer zweizölligen Schicht bei 1000000 facher Verdünnung wahrzunehmen. — 30- bis 40000 fach verdünnte Lösungen färben die Haut noch deutlich gelb. — Bei so aufserordentlichem Farbvermögen ist das mitunter so rasche Eintreten von Gelbsucht, die gelbe Färbung des Auges und der Haut, leicht erklärlich. Aus der Farbe des Auges bei intensivem Icterus darf man auf etwa 20- bis 25000 fache Verdünnung des Pigmentes schliefsen.

Die mitgetheilten Bestimmungen der Farbenintensität wurden mit ammoniakalischen Bilirubinlösungen gemacht; solche Lösungen bleichen, wenn auch nicht vollständig, ziemlich rasch im directen Sonnenlicht, während sie sich im zerstreuten Licht nur langsam zersetzen. Sie werden allmälig hellbräunlich gelb und verlieren die Eigenschaft durch Salzsäure gefällt zu werden, während sich aus der unzersetzten Lösung, auch bei grofser Verdünnung, auf Zusatz von Salzsäure sogleich Bilirubin in orangefarbigen Flocken abscheidet.

Lösungen von Bilirubin in natronhaltigem Wasser haben dieselbe Farbe wie ammoniakalische Lösungen; überschüssiges Natron verändert die Farbe etwas, besonders bei Siedhitze, wobei eine tief greifende Zersetzung eintritt (s. Biliverdin). Auch ist die Natronverbindung des Bilirubins in Natronlauge weniger löslich als in reinem Wasser. Setzt man zu der dunkel orangefarbigen Lösung einen hinreichenden Ueberschufs von 6 procentiger Natronlauge, so scheidet sich die Verbindung in voluminösen bräunlichen Flocken ab. — In kohlensaurem Natron ist das Bilirubin weit weniger löslich als in reinem Natron.

Von Chloroform werden die Alkaliverbindungen nicht aufgelöst. Schüttelt man eine Chloroformlösung des Bilirubins mit ammoniakalischem oder mit natronhaltigem Wasser, so wird das Chloroform entfärbt, indem aller Farbstoff in die alkalische Lösung geht.

Die Verbindungen, welche das Bilirubin mit den Erden und schweren Metalloxyden eingeht, sind in Wasser unlöslich oder nur spurweise löslich.

Vermischt man eine schwach ammoniakalische Farbstofflösung mit Chlorcalcium, so scheidet sich die Kalkverbindung in voluminösen rostfarbenen Flocken ab. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet ist die Verbindung prächtig dunkelgrün mit metallischem Reflex; zerrieben stellt sie ein dunkelbraunes Pulver dar von der Farbe der pigmentreichen menschlichen Gallensteine, die auch zum gröfsten Theil aus dieser Verbindung bestehen. Die über Schwefelsäure getrocknete Kalkverbindung verändert ihr Gewicht nicht bei 100°.

0,2549 Grm. hinterliefsen beim Verbrennen, Anfeuchten der Asche mit kohlensaurem Ammoniak und Trocknen bei 130° 0,0414 Grm. kohlensauren Kalk, übereinstimmend mit der Formel : $C_{32}H_{17}CaN_2O_6$. Die Rechnung verlangt 9,18 pC. Kalk; gefunden wurden 9,10 pC.

In Aether, Weingeist und Chloroform ist der Bilirubin-Kalk so gut wie unlöslich. Die beiden letzten Lösungsmittel, anhaltend mit der frisch gefällten Verbindung gekocht, färben sich nur schwach gelb.

Auf gleiche Weise wie die Kalkverbindung habe ich bei Anwendung von Chlorbaryum, Bleizucker, Bleiessig und Silbersalpeter die Baryt-, Blei- und Silberverbindungen dargestellt. Die beiden ersten sind der Kalkverbindung ganz ähnlich; die Silberverbindung fällt in bräunlich violetten Flocken nieder, die ohne Reduction von Silber mit der Flüssigkeit gekocht werden können.

Concentrirte Mineralsäuren wirken zersetzend auf das Bilirubin ein, während es von kochender concentrirter Essigsäure nicht verändert wird und sich nur spurweise darin auflöst.

Uebergiefst man Bilirubin mit einer verdünnten Salpetersäure, welche 20 pC. Hydrat enthält, so bemerkt man in der Kälte keine wesentliche Einwirkung; beim Erwärmen damit verwandelt es sich dagegen in dunkelviolette Harzflocken, die bei weiterer Einwirkung hellbräunlich werden und sich beim Aufkochen mit gelber Farbe lösen. Eine Säure mit 30 pC. Hydrat bildet die Harzflocken schon in der Kälte und färbt sich röthlich; beim Erwärmen verschwinden die Flocken und die Lösung wird gelb. Wendet man reines Salpetersäurehydrat an, so löst sich das Bilirubin schon in der Kälte mit tief rother Farbe, und nach einiger Zeit oder beim Erhitzen wird die Lösung heller, behält aber selbst bei mehrtägigem Stehen eine lebhaft kirschrothe Farbe.

Vermischt man Lösungen des Bilirubins mit käuflicher concentrirter Salpetersäure, der man zweckmäfsig etwas rothe rauchende Säure zusetzt, so erhält man die bekannte Gallenpigmentreaction in ausgezeichnetem Grade. Am Besten wendet man alkalische Lösungen an und vermischt dieselben vor dem Säurezusatz mit ungefähr dem gleichen Volumen Weingeist. Bei Weingeistzusatz erhält man eine prachtvolle Reaction auch dann, wenn die anzuwendende Säure keine Untersalpetersäure enthält, und die Probe wird durch ausgeschiedene Pigmentflocken nicht getrübt. Die gelbe Farbe geht zuerst in grün über, wird dann blau, violett, rubinroth und endlich schmutzig gelb. Wird nicht geschüttelt, so zeigen sich alle diese Farben gleichzeitig schichtenweise über einander. $^1/_4$ Milligr. Bilirubin in 4 CC. Lösung bringt noch ein prächtiges Farbenspiel hervor. Die Grenze der Reaction tritt erst bei 70- bis 80000facher Verdünnung ein.

Das bei der angegebenen Reaction entstehende blaue Pigment läfst sich ohne Schwierigkeit isoliren. Vermischt man eine nicht zu verdünnte ammoniakalische Bilirubinlösung tropfenweise mit der oben angegebenen Säuremischung, und beseitigt von Zeit zu Zeit einen zu grofsen Ueberschufs von Salpetersäure durch annähernde Neutralisation mit Ammoniak, so erhält man zuerst einen grünen flockigen Niederschlag, der allmälig blau wird. Nach dem Auswaschen mit Wasser kann ihm beigemengtes grünes Pigment durch Weingeist entzogen werden und es bleibt dann ein tief-schwarzblaues Pulver zurück. Die Ansicht liegt nahe, dafs dieses blaue Pigment in Beziehung steht zu dem Indiggehalt des Harns. Leider besafs ich nicht genug Material, um Versuche in dieser Richtung anstellen zu können.

Ein prachtvolles Blau kann man auch bei Anwendung von Chloroform erhalten. Wird eine gelbe Chloroformlösung des Bilirubins mit einem oder zwei Tropfen Salpetersäure vermischt und geschüttelt, so wird die Flüssigkeit sehr dunkel, bald in's Violette übergehend und dann rubinroth werdend. — Setzt man, sobald der violette Farbenton eingetreten ist, rasch viel Weingeist hinzu, so erfolgt Mischung, die Lösung wird tief blau und verändert nur langsam ihre Farbe. — Auf gleiche Weise kann man auch ein prachtvolles Grün oder Roth erzeugen; die Farbe hängt ab von dem früheren oder späteren Weingeistzusatz.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Bilirubin zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die allmälig violettgrün wird. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich dann dunkelgrüne, fast schwarze Flocken ab, die sich mit prachtvoll violetter Farbe in Weingeist lösen. Salpetersäure giebt damit ein schönes Farbenspiel, wobei das Roth besonders schön und lebhaft ist.

Wird Bilirubin mit rauchender Salzsäure erhitzt, so wird es dunkelbraun, vielleicht durch Bildung von Bilifuscin. Die Zersetzung scheint aber bis zur Huminbildung fortschreiten zu können, indem der durch längeres Kochen entstehende braune Körper sich nicht mehr in verdünntem Ammoniak auflöst.

Reducirende Materien wirken sehr energisch auf das Bilirubin ein. Vermischt man die tief-rothbraune alkalische Lösung des Farbstoffs mit Natriumamalgam, so nimmt die Farbe rasch ab und die Lösung wird blafsgelb; auch beim Erwärmen verschwindet dieser Farbenton nicht. Ich habe den hierbei entstehenden Körper, der wahrscheinlich in demselben Verhältnifs zum Bilirubin steht, wie das Indigweifs zum Indigblau, nicht näher untersuchen können. Ist das angedeutete Verhältnifs richtig, so würde dieser gelbe Körper der Formel $C_{32}H_{20}N_2O_6$ entsprechend zusammengesetzt sein.

2) *Biliverdin.* — Wird eine Lösung von Bilirubin in überschüssiger Natronlauge auf flachen Tellern der Einwirkung der Luft ausgesetzt oder anhaltend mit Luft geschüttelt, so nimmt sie ziemlich rasch Sauerstoff auf und die Lösung wird grün. Hat diese Farbe ihre gröfste Intensität erreicht, so entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein lebhaft grüner Niederschlag, der in Aether und in Chloroform unlöslich ist, während er sich in Weingeist sehr leicht mit prachtvoll grüner Farbe auflöst. Etwa beigemengtes unzersetztes Bilirubin bleibt dabei in orangefarbenen Flocken zurück. Salpetersäure färbt die grüne Lösung zuerst blau, dann violett, roth und schliefslich schmutzig gelb.

Dieses grüne Pigment ist ohne allen Zweifel das von Heintz*) analysirte Biliverdin, wofür er die Formel $C_{16}H_9NO_5$ oder $C_{32}H_{18}N_2O_{10}$ aufgestellt hat.

---

*) Pogg. Ann. LXXXIV, 117.

Nimmt man diese Formel als richtig an, so würde die Bildung des Biliverdins aus dem Bilirubin auf einfacher Oxydation beruhen:

$$\underbrace{C_{32}H_{18}N_2O_6}_{\text{Bilirubin}} + 4\,O = \underbrace{C_{32}H_{18}N_2O_{10}}_{\text{Biliverdin.}}$$

Aber ich habe einige Beobachtungen gemacht, welche die Richtigkeit dieser Formel bezweifeln lassen.

Natronlauge löst nämlich das Bilirubin in der Kälte ohne Veränderung auf; wird die Lösung mit Salzsäure übersättigt, so scheidet es sich in orangefarbenen Flocken wieder ab. Eben so verhält sich eine Lösung des Bilirubins in Ammoniak und es ist dabei gleichgültig, ob die Lösung kalt bereitet oder zuvor gekocht worden ist. Kocht man dagegen eine Natronlösung, so beobachtet man, auch bei völligem Abschufs der Luft, eine auffallende Farbenveränderung, die rothe Lösung wird dunkelbraun bis grünbraun und übersättigt man dann mit Salzsäure, so erhält man keinen orangefarbenen, sondern einen dunkelgrünen Niederschlag. Bei der Behandlung desselben mit Weingeist bleibt eine schmutzig gelbe Materie auf dem Filtrum zurück, während der Farbstoff, welcher sich in dem prachtvoll grünen Filtrat befindet, alle Eigenschaften des Biliverdins besitzt. Namentlich giebt es mit den Alkalien eine grüne Lösung, wodurch sich das Biliverdin am Leichtesten vom Biliprasin unterscheiden läfst, das sich in den Alkalien mit brauner Farbe auflöst.

Die Bildung des Biliverdins durch einfaches Kochen der natronhaltigen Bilirubinlösung scheint gegen die Annahme der von Heintz aufgestellten Formel zu sprechen, und vergleicht man die von ihm erhaltenen analytischen Resultate mit der Formel, so zeigt sich auch keineswegs eine so genügende Uebereinstimmung, dafs man dieselbe als unzweifelhaft feststehend betrachten müfste. Der gefundene Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt stimmt besser mit der Formel

$C_{32}H_{20}N_2O_{10}$ überein, während der gefundene Wasserstoff in der Mitte zwischen beiden Formeln liegt :

	$C_{32}H_{20}N_2O_{10}$	gefunden	$C_{32}H_{18}N_2O_{10}$
Kohlenstoff	60,00	60,04	60,38
Wasserstoff	6,25	5,84	5,66
Stickstoff	8,75	8,53	8,80
Sauerstoff	25,00	25,59	25,16
	100,00	100,00	100,00.

Wahrscheinlich war das von Heintz analysirte Biliverdin nicht vollkommen rein, da es aus einem Farbstoffgemenge, aus dem s. g. Biliphäin, durch Auflösen in kohlensaurem Natron und freiwillige Oxydation erhalten wurde. Ich bedaure daher um so mehr, gegenwärtig nicht im Besitze einer genügenden Menge von reinem Bilirubin zu sein, um das Biliverdin einer neuen Analyse unterwerfen zu können.

Nimmt man die Formel $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$ für diesen Körper an, so steht er in demselben Verhältnifs zum Bilirubin, wie das Biliprasin zum Bilifuscin, und seine Bildung durch freiwillige Oxydation des Bilirubins ergiebt sich aus folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{32}H_{18}N_2O_6}_{\text{Bilirubin}} + 2\,HO + 2\,O = \underbrace{C_{32}H_{20}N_2O_{10}}_{\text{Biliverdin.}}$$

Eben so ungezwungen würde sich dann auch seine Bildung durch Kochen des Bilirubins mit Natron erklären lassen. Die Zersetzung mufs sich in diesem Falle nothwendig auf 2 Aeq. Bilirubin erstrecken; es mufs also neben dem Biliverdin ein zweiter Körper entstehen, wahrscheinlich derselbe, der sich auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Bilirubin bildet. Die Zersetzungsgleichung würde folgende sein :

$$\underbrace{2\,C_{32}H_{18}N_2O_6}_{\text{Bilirubin}} + 4\,HO = C_{32}H_{20}N_2O_6 + \underbrace{C_{32}H_{20}N_2O_{10}}_{\text{Biliverdin.}}$$

Ein anderer Grund, der für die aufgestellte Formel des Biliverdins spricht, ist der, dafs es sich in alkalischer Lösung allmälig noch weiter verändert. Die grüne Farbe der Lösung geht in ein tiefes Braun über, und Salzsäure fällt dann einen dunkelgrünen Niederschlag, der sich in Weingeist mit grüner Farbe löst, durch Zusatz von Alkali aber wieder braun wird und mit Salpetersäure ein schönes Farbenspiel zeigt, wobei indefs der beim Bilirubin und Biliverdin so ausgezeichnete blaue Farbenton bedeutend zurücktritt. Dieses sind die Eigenschaften des Biliprasins, dessen Bildung aus dem Biliverdin sich bei Annahme der obigen Formel durch blofse Wasseraufnahme erklären läfst :

$$\underbrace{C_{32}H_{20}N_2O_{10}}_{\text{Biliverdin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{32}H_{22}N_2O_{12}}_{\text{Biliprasin.}}$$

Ich bemerke noch, dafs ich das Biliverdin nicht fertig gebildet in den Gallensteinen angetroffen habe. Kommt es überhaupt darin vor, so kann es nur spurweise darin vorhanden sein. Wahrscheinlich verwandelt es sich in der alkalischen Galle durch Wasseraufnahme in Biliprasin.

3) *Bilifuscin.* — Um diesen braunen Farbstoff aus der früher erwähnten weingeistigen Lösung zu erhalten, wurde dieselbe zur Trockne verdunstet und der schwarzbraune krystallinische, bei mäfsiger Erhitzung schmelzende Rückstand mit absolutem Aether behandelt. Die krystallinische Beschaffenheit und Schmelzbarkeit rührte von Palmitinsäure und ähnlichen fetten Säuren her, die gleichzeitig mit einem Theil des braunen Pigmentes in die ätherische Lösung gingen. Eine genügende Trennung dieser Körper gelang nicht; das in Aether gelöste braune Pigment ging daher verloren. Die fetten Säuren waren offenbar ursprünglich als Kalkverbindungen in den Gallensteinen enthalten; wären sie frei gewesen, so hätten sie bei der ersten Behandlung der rohen

Gallensteine mit Aether gleichzeitig mit dem Cholesterin in Lösung gehen müssen.

Das durch Aether von fetten Säuren befreite Bilifuscin war jetzt in Chloroform nicht merklich löslich; die frühere Löslichkeit war durch die fetten Säuren vermittelt worden, eben so wie die Löslichkeit in Aether. Zur Reinigung wurde es einige Male mit Chloroform ausgezogen, um Spuren von Bilirubin zu entfernen, dann in wenig absolutem Weingeist gelöst und das Filtrat zur Trockne verdunstet.

So dargestellt bildet das Bilifuscin eine fast schwarze glänzende spröde Masse, die beim Zerreiben ein dunkelbraunes, etwas in's Olivenfarbene ziehendes Pulver giebt. Es ist frei von Aschenbestandtheilen, verhält sich beim Erhitzen eben so wie das Bilirubin und giebt mit Salpetersäure eine eben so schöne Pigmentreaction.

0,2655 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,614 Kohlensäure und 0,1575 Wasser; übereinstimmend mit der Formel $C_{32}H_{20}N_2O_8$:

		berechnet		gefunden
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	63,16	63,07
20 „	Wasserstoff	20	6,58	6,59
2 „	Stickstoff	28	9,21	—
8 „	Sauerstoff	64	21,05	—
		304	100,00.	

Der Analyse zufolge steht das Bilifuscin in sehr einfacher Beziehung zum Bilirubin; es unterscheidet sich davon in der Zusammensetzung nur durch die Elemente von 2 Aeq. Wasser, welche es mehr enthält :

$C_{32}H_{18}N_2O_6$	$C_{32}H_{20}N_2O_8$
Bilirubin	Bilifuscin.

Das Bilifuscin ist von allen Pigmenten in kleinster Menge in den Gallensteinen enthalten; ich erhielt davon nicht mehr,

als zur Analyse und zur Feststellung der wichtigsten Eigenschaften nothwendig war.

Das reine Bilifuscin ist in Wasser, Aether und Chloroform nicht oder doch nur spurweise löslich, während es sich in Weingeist sehr leicht mit tief-brauner Farbe auflöst. Bei starker Verdünnung zeigt die Lösung die Farbe des stark pigmentirten icterischen Harns; auf Zusatz von etwas Salzsäure verändert sich die Farbe nicht, durch Alkalien wird sie lebhafter, mehr röthlichbraun.

In ammoniakalischem und in natronhaltigem Wasser ist das Bilifuscin sehr leicht mit tief-brauner Farbe löslich. Salzsäure scheidet es aus diesen Lösungen in braunen Flocken wieder ab.

Vermischt man die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium, so fällt die Kalkverbindung in dunkelbraunen Flocken nieder, viel weniger voluminös wie die Kalkverbindung des Bilirubins.

Setzt man eine Natronlösung der Einwirkung der Luft aus, so tritt Zersetzung ein, ohne dafs dabei eine wesentliche Veränderung der Farbe zu bemerken wäre. Wahrscheinlich wird dabei zunächst Biliprasin gebildet, schliefslich beobachtet man aber nur noch das Vorhandensein von huminähnlichen Stoffen.

4) *Biliprasin.* — Die Gewinnung des Biliprasins ist früher angegeben worden. Um es aus der weingeistigen Lösung, die gleichzeitig eine sehr kleine Menge Bilirubin enthält, rein darzustellen, wird der gepulverte Verdampfungsrückstand zunächst mit Aether und Chloroform behandelt, dann in ganz wenig kaltem Weingeist gelöst und die filtrirte tief-grüne Lösung zur Trockne verdunstet. Das reine Biliprasin bleibt dabei als glänzende, fast schwarze, spröde Kruste zurück, ganz ähnlich dem Gallenbraun; im gepulverten Zustande hat es eine grünlichschwarze Farbe. Es schmilzt

beim Erhitzen, bläht sich auf und entwickelt eigenthümlich riechende Dämpfe, die nur wenig gefärbt sind. Beim Verbrennen hinterliefs es 0,6 pC. ungeschmolzene Asche von schwach alkalischer Reaction, aber nicht mit Säuren brausend. — Bei den folgenden Angaben wurde der Aschegehalt in Abzug gebracht.

0,301 Grm. des bei 100⁰ getrockneten Farbstoffes gaben bei der Verbrennung 0,627 Kohlensäure und 0,1765 Wasser.

Der Stickstoff wurde auf gleiche Weise bestimmt, wie beim Bilirubin. 0,096 Grm. gaben 0,073 Chlorsilber.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel $C_{32}H_{22}N_2O_{12}$:

		berechnet		gefunden
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	56,81	56,81
22 „	Wasserstoff	22	6,51	6,52
2 „	Stickstoff	28	8,28	7,42
12 „	Sauerstoff	96	28,40	29,25
		338	100,00	100,00.

Die Abweichung im Stickstoffgehalt ist nicht auffallend, wenn man berücksichtigt, dafs zu dem Versuch nur eine sehr kleine Menge des Farbstoffes zu Gebote stand.

Das Biliprasin kommt in den Gallensteinen in kaum gröfserer Menge vor wie das Bilifuscin. In Wasser, Aether und Chloroform ist es unlöslich, während es sich in Weingeist sehr leicht mit rein grüner Farbe auflöst. Die Farbe der Lösung ist wesentlich verschieden von der des Biliverdins, dieses löst sich mit einer mehr blaugrünen Farbe. Auch sind beide Farbstoffe in weingeistiger Lösung leicht dadurch zu unterscheiden, dafs die Biliprasinlösung auf Zusatz von Ammoniak braun wird, was beim Biliverdin nicht der Fall ist. Bleibt das Biliprasin einige Zeit an der Luft liegen, so zieht es etwas Ammoniak an und löst sich dann mit brauner Farbe in Weingeist. Man könnte diese Lösung mit einer Bilifuscinlösung verwechseln; aber die letzte verändert ihre

Farbe nicht auf Zusatz von Salzsäure, während die braune Biliprasinlösung durch Salzsäure schön grün wird.

Vermischt man die weingeistige Biliprasinlösung auf bekannte Weise mit Salpetersäure, so erhält man eine sehr schöne Pigmentreaction, nur das Blau ist sehr zurücktretend oder undeutlich.

In den reinen Alkalien ist das Biliprasin leicht löslich, viel weniger in kohlensaurem Natron. Die stark verdünnten Lösungen haben dieselbe Farbe wie stark pigmentirter brauner icterischer Harn. Vermischt man die Lösung mit einer Säure, so tritt natürlich durch Entziehung des Alkali's wieder die grüne Farbe auf. Da der braune icterische Harn bei freiwilliger Säuerung, so wie auf Zusatz irgend einer Säure dieselbe Farbenveränderung zeigt, so mufs man schliefsen, dafs darin das Biliprasin in vorwiegender Menge vorhanden ist.

Wird die Natronlösung des Biliprasins längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so geht es allmälig in Bilihumin über.

5) *Bilihumin.* — Es findet sich in ansehnlicher Menge in den Gallensteinen und bleibt zurück, wenn man dieselben nach einander mit Aether, Wasser, verdünnten Säuren, Chloroform und Weingeist behandelt. Um es vollständig von den besprochenen Pigmenten zu befreien, wurde es einigemal mit ammoniakalischem Wasser ausgezogen, worauf es als schwarzbraune pulverförmige Substanz zurückblieb. So dargestellt eignete sich das Bilihumin aber nicht für die Analyse, da es noch Epithel, Gallenblasenschleim und ähnliche Stoffe, welche den Kern der Gallensteine zu bilden pflegen, beigemengt enthalten mufste.

Ich habe die Reinigung dadurch zu bewerkstelligen gesucht, dafs ich es in noch feuchtem Zustande wiederholt und sehr anhaltend bei einer Temperatur von 50 bis 60° mit

ziemlich concentrirter Ammoniakflüssigkeit digerirte. Die Auszüge hatten eine tief braune Farbe, und obwohl das Lösungsvermögen des Ammoniaks allmälig bedeutend abnahm, so zeigte sich doch auch der sechste Auszug noch ziemlich dunkel gefärbt. Der Rückstand war nun dunkelbraun und lieferte getrocknet und zerrieben ein rein schwarzes Pulver, das von Ammoniak und selbst von Natron nur wenig angegriffen wurde.

Die ammoniakalischen Auszüge wurden filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Der voluminöse Niederschlag hatte eine schmutzig-dunkelgrüne Farbe. Er wurde nach dem vollständigen Auswaschen wiederholt mit Weingeist gekocht, wodurch er zu einem schwarzen Pulver zusammenfiel, das nach dem Trocknen einen schwachen Stich in's Olivenfarbene zeigte. — Der siedende Weingeist hatte einen grünen Farbstoff nebst etwas huminartiger Materie aufgelöst. Beim Verdunsten der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit kaltem Weingeist wurde ein braungrüner Körper aufgenommen, während Humin zurückblieb, das jetzt auch in siedendem Weingeist unlöslich war und von dem früher erhaltenen nicht verschieden zu sein schien.

Das auf die angegebene Weise gereinigte Bilihumin war nicht ganz frei von unorganischen Bestandtheilen; es hinterliefs beim Verbrennen auf Platinblech etwas leichte weifse Asche. Eine Elementaranalyse habe ich nicht gemacht, da ich nicht die Ueberzeugung gewinnen konnte, dafs der Körper rein sei, und da zu weiteren Reinigungsversuchen das vorhandene Material nicht ausreichend war. Ich bemerke nur, dafs das gereinigte Bilihumin in Ammoniak nicht vollständig oder doch sehr langsam löslich ist, dafs es sich dagegen in verdünnter Natronlauge beim Erwärmen ziemlich leicht löst, und dafs die tiefbraune Lösung, wenn sie mit Weingeist und dann mit NO_4haltiger Salpetersäure vermischt

wird, einen ganz hübschen Farbenwechsel zeigt. Namentlich ist das Roth sehr rein und intensiv, während die vorher auftretenden Farben in der tiefbraunen Lösung nicht deutlich zu erkennen sind.

Das Bilihumin nimmt unser Interesse hauptsächlich defshalb in Anspruch, weil es als schliefsliches Zersetzungsproduct der sämmtlichen Gallenfarbstoffe auftritt, wenn dieselben in natronhaltiger Lösung der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Die einfache Relation, in welcher diese Stoffe zu einander stehen, ergibt sich aus folgendem Schema:

$$\underbrace{C_{32}H_{18}N_2O_6}_{\text{Bilirubin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{32}H_{20}N_2O_8}_{\text{Bilifuscin}}$$

$$(+\,2\,HO + 2\,O =) \qquad (+\,2\,HO + 2\,O =)$$

$$\underbrace{\underbrace{C_{32}H_{20}N_2O_{10}}_{\text{Biliverdin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{32}H_{22}N_2O_{12}}_{\text{Biliprasin}}}_{\text{Bilihumin.}}$$

Ohne Zweifel steht die Formel des Bilihumins in einem ähnlichen Verhältnifs zu der des Biliprasins, wie die Formeln der analysirten Körper unter einander. Für sehr wahrscheinlich halte ich es auch, dafs die im lebenden Organismus vorkommenden dunkelen unlöslichen Pigmentsubstanzen, das s. g. *Melanin*, sich dem Bilihumin anschliefsen und vielleicht gleichen Ursprungs sind.

Die menschliche Galle.

Es bedarf keiner chemischen Beweisführung, um die Annahme zu rechtfertigen, dafs in der menschlichen Galle dieselben Farbstoffe vorkommen, wie in den Concrementen, welche sich darin bilden. Die Versuche, welche ich mit menschlicher Galle angestellt habe, hatten daher einen anderen Zweck. Wie bereits erwähnt, ist die krystallinische Form des Bilirubins um so mangelhafter, je reiner die Lösungen sind, aus welchen es anschiefst, während unreine Chloroformlösungen ganz gewöhnlich krystallinisches Bilirubin

liefern. Die krystallinische Ausscheidung scheint bedingt zu sein oder doch sehr befördert zu werden durch die Gegenwart gewisser fremder Stoffe, ebenso wie zur krystallinischen Ausscheidung des Teichmann'schen Hämins aus essigsaurer Lösung die Gegenwart irgend welcher Chlormetalle erforderlich ist. Ich wählte daher die Galle, um das Bilirubin in mefsbarer Form darzustellen. War der darin vorkommende rothe Farbstoff wirklich identisch mit dem Hämatoïdin, wie Valentiner annimmt, so mufste er sich bei richtig gewählter Behandlung auch in der so regelmäfsig auftretenden Hämatoïdinform gewinnen lassen.

Schüttelt man Galle mit Chloroform, so beobachtet man, wie schon Valentiner gefunden hat, beim langsamen Verdunsten der Lösung die Bildung von orangefarbigen elliptischen Blättchen oder sehr kleiner, fast rechtwinkeliger Tafeln, deren Winkelverhältnisse sehr wesentlich verschieden sind von denen des Hämatoïdins. Bei wiederholten Versuchen war das Resultat immer nahezu dasselbe; immer wurden jene rhomboïdischen Gestalten mit geringem Unterschiede der Seiten und Winkel wahrgenommen, bei denen die Diagonalen des Rhomboïdes durch abweichende Färbung markirt waren. Nur ausnahmsweise wurde mitunter einmal eine vereinzelte Form beobachtet, die sich der gewöhnlichen Hämatoïdinform näherte.

Nachdem ich gefunden hatte, dafs das Bilirubin nicht nur in Chloroform, sondern auch in Benzol und in Schwefelkohlenstoff löslich ist, habe ich auch mit diesen Lösungsmitteln Versuche angestellt. Völlige Reinheit des Benzols ist dabei überflüssig; ich habe den Theil des käuflichen Benzols benutzt, welcher unter 100° siedet. Auch der anzuwendende Schwefelkohlenstoff mufs rectificirt werden, da der im Handel vorkommende häufig Schwefel aufgelöst enthält, der sich beim Verdunsten in Krystallen absetzt. — Die folgenden

Versuche, da sie mit derselben Galle angestellt wurden, lassen am Besten das Verhalten der Lösungsmittel beurtheilen.

Zwei menschliche Gallen wurden zur Trockne verdampft, gepulvert und das Pulver in drei Flaschen vertheilt. Die eine Portion wurde mit Chloroform, die andere mit Benzol, die dritte mit Schwefelkohlenstoff übergossen und geschüttelt, wodurch gelbe Lösungen erhalten wurden, von denen die Schwefelkohlenstofflösung am wenigsten lebhaft gefärbt war. Zu jeder Probe wurden nun 20 Tropfen einer 25procentigen Salzsäure gesetzt, anhaltend damit geschüttelt und nach 12stündigem Stehen filtrirt. Um das Durchfliefsen von Säure zu verhindern, wurden die Filtra zuvor mit den betreffenden Lösungsmitteln befeuchtet.

Die *Chloroformlösung* hatte eine intensiv grüne Farbe und hinterliefs beim freiwilligen Verdunsten einen mehr violetten klebenden Rückstand. Bei der Behandlung mit Aether wurden Cholesterin und Fett ausgezogen, Weingeist nahm neben anderen Substanzen den grünen Farbstoff auf, der nach seinem Verhalten gegen Alkalien Biliverdin *) zu sein schien, und als Rückstand wurde Bilirubin erhalten, aber nicht in guten Krystallen, sondern in orangefarbigen krystallinischen Körnern und Flocken, die mit den beschriebenen rhomboïdischen Formen gemengt waren.

Die *Schwefelkohlenstofflösung* hatte eine rein goldgelbe Farbe. Beim freiwilligen Verdunsten hinterliefs sie eine röthliche krystallinische Masse, aus der Aether und Weingeist Cholesterin, Fett und vielleicht auch etwas Gallensäure aufnahmen, während das Bilirubin in tiefrothen mikroscopischen Krystallen zurückblieb. Die Krystalle erschienen als klinorhombische Prismen mit der Basisfläche, woran der vordere

*) Die Löslichkeit desselben in Chloroform scheint in diesem Falle durch gleichzeitig vorhandenes Fett bedingt worden zu sein.

Winkel sehr scharf und die Prismenflächen convex gebogen waren, so dafs die Ansicht auf die Basisfläche Ellipsen zeigte. Auf den convexen Flächen aufliegende Krystalle zeigten rhomboïdische Gestalten mit bedeutend gröfserem Unterschiede der Seiten und Winkel, als bei den aus Chloroform angeschossenen Krystallen. Häufig findet man die prismatischen Krystalle in der Mitte eingeschnürt, was auf Zwillingsbildung hinzudeuten scheint. Die Diagonalen waren auf gleiche Weise markirt wie bei den aus Chloroform angeschossenen Krystallen *). — Die Winkelverhältnisse dieser Krystalle zeigten

---

*) Von gleicher Form und eben so schön erhält man das Bilirubin, wenn man nicht abgedampfte Galle mit Schwefelkohlenstoff und etwas Salzsäure (15 bis 20 Tropfen auf eine menschliche Galle) anhaltend schüttelt. Die bräunlichgelbe Farbe der Galle geht dabei allmälig in Grün über, auch wenn das Gefäfs sorgfältig verschlossen wird, und es bilden sich drei Schichten, von denen die untere goldgelb bis tief orangeroth gefärbt ist. Diese Schicht, die sich leicht mit einer Pipette fortnehmen läfst, ist eine Auflösung von Bilirubin, Cholesterin und etwas Fett in Schwefelkohlenstoff und läfst beim Verdunsten und Behandeln des Rückstandes mit Aether krystallinisches Bilirubin zurück.

Ueber die Schwefelkohlenstoffschicht lagern sich die Gallensäuren, gemengt mit grünem Pigment, in Form einer dunkelgrünen gelatinösen Masse ab, und darüber findet man eine wässerige Schicht, die gewöhnlich blafs violett gefärbt ist, aber nur wenig organische Materie enthält.

Trennt man die wässerige Schicht von den abgeschiedenen Gallensäuren durch Filtration, so geht zuletzt noch etwas Schwefelkohlenstoff, der von der gelatinösen Masse eingeschlossen war, durch das Filtrum, und diese Tropfen erstarren dann im Trichterrohr, wahrscheinlich durch Oxydation des darin vorhandenen Bilirubins, zu einer lebhaft pfirsichblüthrothen Masse. Gelangt diefs Oxydationsproduct in die abfiltrirte wässerige Flüssigkeit, so färbt sich dieselbe prachtvoll rubinroth.

Die auf dem Filtrum zurückbleibenden Gallensäuren lassen sich vom beigemengten grünen Farbstoff am Besten durch Behandeln mit Kalk trennen. Man versetzt sie mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction, schüttelt anhaltend und leitet dann

Aehnlichkeit mit denen des Hämatoïdins; genaue Messungen und Vergleichungen waren aber wegen der Convexität der Flächen und wegen der Kleinheit der mir zu Gebote stehenden Hämatoïdinkrystalle leider nicht möglich.

Die *Benzollösung* hatte dieselbe Farbe wie die Schwefelkohlenstofflösung und hinterliefs beim Verdunsten in einem schwach geheizten Wasserbade einen ganz ähnlichen Rückstand, bei dessen Behandlung mit Weingeist und Aether das Bilirubin zurückblieb. Die Formen waren dieselben wie die, welche ich aus der Schwefelkohlenstofflösung erhalten hatte, zum Theil aber weit gröfser und dann unregelmäfsiger, indem die Krystalle reihenförmig nach der längeren Diagonale verwachsen waren und dadurch gezähnte Ränder erhielten.

Wenn nun auch das aus Benzol und Schwefelkohlenstoff anschiefsende Bilirubin eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Hämatoïdin zeigt, so scheint mir doch gegenwärtig kein genügender Grund vorzuliegen, um beide Körper für identisch zu erklären.

Zunächst sind beim Hämatoïdin noch niemals convexe Flächen beobachtet worden, während dieselben beim Bilirubin so hervortretend sind, dafs man dasselbe bei flüchtiger Betrachtung leicht für Harnsäure halten könnte. Das Hauptgewicht mufs aber auf das Resultat der Analyse gelegt werden, und da ergiebt sich, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, eine so grofse Abweichung in der Zusammensetzung, dafs man die Differenz unmöglich auf Rechnung geringer

---

Kohlensäure hinein, um nicht gebundenen Kalk in Carbonat zu verwandeln. Darauf wird zur Trockene verdampft und aus dem Rückstande das gallensaure Salz mit Weingeist ausgezogen. Die zurückbleibende Farbstoffverbindung ist grün und liefert beim Schütteln mit schwefelsäurehaltigem Weingeist eine tief grüne Lösung, welche hauptsächlich Biliverdin enthält.

Verunreinigungen *) oder der unvermeidlichen Analysenfehler setzen kann.

	Bilirubin.		Hämatoïdin.	
Kohlenstoff	67,15	67,11	65,85	65,05
Wasserstoff	6,27	6,12	6,47	6,37
Stickstoff	9,59		10,51	
Sauerstoff	16,99		17,17	
	100,00		100,00.	

Robin **) hat aus jenen Analysen die Formel $C_{14}H_9NO_3$ für das Hämatoïdin berechnet, doch habe ich schon vor Jahren darauf aufmerksam gemacht ***), dafs diese Formel nicht mit Robin's Analysen übereinstimmt, und dafs man bei richtiger Berechnung zu der Formel $C_{30}H_{18}N_2O_6$ gelangt; nur der Wasserstoff ist in diesem Falle um $^1/_{10}$ und $^2/_{10}$ pC. geringer gefunden, als der Formel entspricht. — Dafs Bilirubin und Hämatoïdin nahe verwandte Körper sind, ergiebt sich schon aus der grofsen Aehnlichkeit der Formeln. Enthielte das Hämatoïdin 2 Aeq. Wasserstoff weniger, hätte es also die Formel $C_{30}H_{16}N_2O_6$, so würde es mit dem Bilirubin, $C_{32}H_{18}N_2O_6$, in eine homologe Reihe gehören, und damit wären die mehrfachen Aehnlichkeiten in den Eigenschaften genügend erklärt. Doch darüber kann nur durch neue Analysen entschieden werden.

Schlufsbemerkungen.

Aufser den beschriebenen Gallenpigmenten kommen noch andere vor, welche die Eigenschaft haben, mit Salpetersäure ein prächtiges Farbenspiel zu geben.

---

*) Bei einem nicht genügend gereinigten Bilirubin fand ich folgende procentische Zusammensetzung : 66,52 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff, 8,7 Stickstoff und 18,78 Sauerstoff.

**) J. pr. Chem. LXVII, 161.

***) Diese Annalen CXVI, 89.

Es gehört hierher zunächst der grüne Farbstoff, dessen Bildung S. 329, Anmerk. angegeben worden ist. Kommt schlechtes Chloroform mit Bilirubin in Berührung, so bildet sich dieser Farbstoff sogleich in ansehnlicher Menge. Er hat mit dem Biliverdin und dem Biliprasin die Eigenschaft gemein, dafs er in Aether unlöslich, in Weingeist mit prachtvoll grüner Farbe löslich ist. Von beiden Farbstoffen unterscheidet er sich durch sein Verhalten gegen reines Chloroform. Er löst sich darin ohne Schwierigkeit mit schön grüner Farbe. Eine Analyse habe ich noch nicht gemacht.

Einen andern grünen Farbstoff erhielt Scherer *) aus icterischem Harn, indem er denselben mit Chlorbaryum fällte und den Niederschlag entweder mit salzsäurehaltigem Weingeist zersetzte, oder durch Kochen mit kohlensaurem Natron die Natronverbindung darstellte und diese dann mit Salzsäure fällte. Die salzsäurehaltigen Flüssigkeiten wurden darauf zur Trockne verdampft und der Farbstoff mit einer Mischung von Weingeist und Aether ausgezogen. Der so erhaltene grüne Farbstoff unterschied sich von allen vorhergehenden dadurch, dafs er auch in reinem Aether löslich war. Wahrscheinlich war dieser Farbstoff ebenfalls nur ein Zersetzungsproduct, entstanden durch Einwirkung der Salzsäure auf den ursprünglichen Farbstoff; jedenfalls war er nicht rein, wie aus dem hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt neben dem geringen Stickstoffgehalt hervorgeht.

Einen dritten grünen Farbstoff habe ich aus einem Gallenstein dargestellt, den ich von meinem Freunde, Prof. Merklein in Schaffhausen, erhielt. Er hatte fast die Gröfse einer kleinen Wallnufs, war braun von Farbe, glänzend, ziemlich fest zusammenhängend, und sollte von einem Ochsen stammen. Die Untersuchung wurde vor mehreren Jahren ausgeführt,

*) Diese Annalen LIII, 377.

als das Verhalten der Gallenfarbstoffe gegen Chloroform noch nicht bekannt war. Der Stein wurde zerrieben, mit Wasser, Weingeist und Aether behandelt, dann der Rückstand bei Abschlufs der Luft mit kohlensaurem Natron zersetzt und die braune Lösung in verdünnte Salzsäure filtrirt. Der grüne flockige Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen im luftleeren Raum ein dunkelgrünes Pulver, das sich in Alkalien mit brauner, in Weingeist mit grüner Farbe löste. Auch dieser Farbstoff war, wenn auch schwer, in Aether löslich.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bedeckte sich die Schalenwand mit einem gelben Anflug, der ungelöst zurückblieb, wenn nach dem vollständigen Eintrocknen der grüne Farbstoff in Weingeist gelöst wurde. Beide Farbstoffe gaben mit Salpetersäure prachtvolle Pigmentreaction. Nachdem durch wiederholte Behandlung mit Aether der gelbe Stoff möglichst entfernt war, wurde eine Analyse gemacht. Nimmt man 32 Aeq. Kohlenstoff in dem grünen Farbstoff an, so stimmt das analytische Resultat nahezu mit der Formel $C_{32}H_{18,5}N_{2,5}O_{10}$ überein. — Ich lege auf diese Formel übrigens nicht den geringsten Werth, denn ich habe keine genügende Sicherheit, dafs der analysirte Stoff rein war. Ich theile sie nur mit, um zu zeigen, dafs im Thierreich Gallenfarbstoffe vorzukommen scheinen, welche reicher an Stickstoff sind als die Pigmente der menschlichen Galle. — Gefunden wurden $10^1/_2$ pC. Stickstoff.

Schliefslich habe ich noch einige Worte über die künstlichen Pigmente zu sagen, die man durch Zersetzung der Gallensäuren erhält und die mit Salpetersäure ebenfalls einen schönen Farbenwechsel zeigen.

Vermischt man ein gallensaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt so weit, dafs die Lösung eine lebhaft braunrothe Farbe annimmt, so entstehen Chromogene,

die sich auf Zusatz von Wasser in harzähnlichen Flocken abscheiden. Hat man kurze Zeit erwärmt und den Luftzutritt möglichst beschränkt, so sind die durch Wasser abgeschiedenen Flocken farblos oder grünlich; läfst man die schwefelsaure Lösung etwa 24 Stunden stehen, so zeigt sie einen prachtvollen Dichroïsmus, bei durchfallendem Licht ist sie orangefarbig oder tief bräunlichroth, bei auffallendem rein grasgrün, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich dann grünblaue Flocken ab.

Werden die farblosen oder schon gefärbten Chromogenflocken einigemal mit Wasser abgespült und mit Weingeist übergossen, so lösen sie sich auf, und man erhält eine farblose oder schwach grünliche Lösung, die beim Verdunsten im Wasserbade und bei genügendem Luftzutritt sich tiefer färbt und einen prachtvoll indigblauen Rückstand hinterläfst. Diefs Pigment löst sich mit gallengrüner Farbe in Weingeist, durch Alkali gelb oder orangefarbig, durch Salzsäure wieder grün werdend, und NO_4 haltige Salpetersäure bringt selbst bei sehr grofser Verdünnung einen lebhaften Farbenwechsel hervor. Zuerst wird die Flüssigkeit intensiv grün, dann grünblau oder grünbraun, hernach roth und endlich schmutziggelb. Je vollständiger die Umwandlung der Gallensäuren in Chromogene gelungen ist, um so lebhafter und schöner werden natürlich die Farben; bei ungenügender Umwandlung tritt statt des schön rothen Farbentones gewöhnlich nur ein mehr oder weniger lebhaftes Braunroth auf, während der grüne Farbenton unter allen Umständen sehr intensiv ist.

Da durch diese Pigmentreaction ein Zusammenhang der künstlichen Pigmente mit den natürlichen Gallenpigmenten angedeutet schien, und da wir, wie schon oben (S. 324 f.) angegeben wurde, aufserdem noch beobachteten, dafs nach der Injection von gallensauren Salzen in eine Vene fast regelmäfsig Gallenpigment im Harn auftritt, so war es gewifs nicht

übereilt, wenn wir schlossen, dafs die Gallensäuren auch in der Blutbahn eine Umwandlung in Pigment erleiden könnten. Als völlig erwiesene und unumstöfslich feststehende Thatsache ist diese Umwandlung übrigens niemals hingestellt worden, da uns einige, wenn auch nur wenige Fälle vorkamen, wo nach Galleninjection kein Pigment im Urin nachgewiesen werden konnte. Es ist mir jetzt gelungen, auch die stickstofffreie Cholsäure auf gleiche Weise wie die Glycocholsäure und Taurocholsäure in Farbstoffe zu verwandeln, und da sich ungezwungen nicht annehmen läfst, dafs die stickstoffhaltigen Gallenpigmente ihr Entstehen einem stickstofffreien Körper verdanken, so kann von einer Umwandlung der Gallensäuren in die wirklichen Gallenfarbstoffe nicht wohl ferner mehr die Rede sein.

Es bleibt nun noch immer die Frage unerledigt, welche Rolle die in das Blut getretene Galle bei der Erzeugung der Gallenpigmente spielt; denn die Annahme, dafs die Gallensäure *nur* die Blutkörperchen auflöste, und dafs das gelöste Blutroth dann in Gallenfarbstoff übergehe, scheint mir doch nicht gerechtfertigt zu sein. Einmal müfste dann nach Galleninjectionen regelmäfsig Gallenpigment im Urin auftreten was bekanntlich nicht der Fall ist, und aufserdem müfsten Wasserinjectionen dieselbe Wirkung hervorbringen wie die Injection von Gallensäuren. Auch dieses ist nicht der Fall. Röhrig *) spritzte einem Kaninchen, dessen Blutgehalt sich zu 130 Grm. berechnete, 100 CC. Wasser in die Vena jugularis und beobachtete, dafs der darauf gelassene Harn reich an Blutpigment war, aber keinen Gallenfarbstoff enthielt.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs bei eintretendem Icterus die Herzthätigkeit sich bedeutend zu vermindern

*) Dessen Inaugural-Dissertation : Ueber den Einflufs der Galle auf die Herzthätigkeit. Leipzig 1863.

pflegt; gewöhnlich beobachtet man eine Verminderung derselben um 20 bis 30 Contractionen, und Frerichs erwähnt sogar zweier Fälle, in welchen die Herzbewegung auf 28 und selbst auf 21 Schläge herabsank. In der citirten Abhandlung wird nun von Röhrig durch eine grofse Zahl von sorgfältig ausgeführten Versuchen nachgewiesen, dafs die beobachteten Störungen einzig den Gallensäuren zuzuschreiben sind, und zwar wirken glycocholsaure, taurocholsaure und cholsaure Salze auf gleiche Weise, wenn sie in die Blutbahn gelangen. Schon verhältnifsmäfsig kleine Mengen bewirken ein bedeutendes und anhaltendes Herabgehen des Pulses und etwas gröfsere Mengen haben den plötzlichen Tod durch Herzparalyse zur Folge.

Nach diesen Beobachtungen halte ich es für wahrscheinlich, dafs wir in diesen enormen Kreislaufstörungen, mit denen natürlich auch grofse Störungen in der chemischen Stoffmetamorphose verbunden sein müssen, hauptsächlich den Grund der Pigmentbildung nach Einführung von Gallensäuren in das Blut zu suchen haben. Es würde sich damit auch erklären, dafs die Pigmentbildung nicht constant eintritt, denn Thiere von verschiedenem Alter und Gröfse, von schwacher und kräftiger Constitution, können nicht auf gleiche Weise von derselben Menge Gallensäure afficirt werden. — Demnach wäre also die Pigmentbildung nach Galleninjection nur eine secundäre Wirkung der in's Blut gebrachten Gallensäure, und ist dieses der Fall, so steht zu erwarten, dafs andere Substanzen, welche ähnliche Störungen der Herzthätigkeit hervorbringen, ebenfalls zur Bildung von Gallenpigment Veranlassung geben müssen. Eine solche Substanz besitzen wir in der Digitalis, mit der ich einige Versuche angestellt habe.

Ein gesunder Hund von mittlerer Gröfse wurde 8 Tage lang mit Fleisch, Brod und Milch gefüttert und der Harn

wiederholt untersucht. Er war frei von Gallenpigment. Darauf erhielt der Hund täglich ein Infusum von 2 Grm. Herb. digitalis. Es stellte sich häufiges Erbrechen und Durchfall ein und 48 Stunden nach der ersten Gabe zeigte der Harn mit Salpetersäure eine deutliche Pigmentreaction, die noch intensiver wurde, als der Farbstoff durch partielle Fällung mit essigsaurem Blei abgeschieden und die aus dem Bleiniederschlage gewonnene Pigmentlösung mit Salpetersäure geprüft wurde. Der Hund starb nach 8 Tagen; während der ganzen Zeit war Gallenpigment im Harn nachzuweisen.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem jungen sehr abgemagertem Hunde angestellt. Der Harn desselben gab schon vor dem Genufs von Digitalis mit Salpetersäure eine schwache Reaction, die aber nicht mehr wahrgenommen wurde, als der Hund 14 Tage lang gut gefüttert und gekräftigt war. Er erhielt nun die gleichen Gaben von Digitalis wie der erste Hund, ohne dadurch in gleicher Weise zu leiden. Durchfall und Erbrechen stellten sich in den ersten Tagen gar nicht und später nur selten ein. Nach 8 Tagen erfolgte ebenfalls der Tod. Gallenpigment war bis zum Tode nicht mit Sicherheit im Urin nachzuweisen.

Diese beiden Versuche widersprechen einander. Die angeregte Frage ist also noch nicht erledigt; sie läfst sich aber nur durch eine gröfsere Versuchsreihe beantworten, und ich bedauere, dafs andere Arbeiten mich verhindern, diesem Gegenstande ferner die Aufmerksamkeit zu widmen, die er zu verdienen scheint.

Ueber die Beziehungen des Erythrits zu den näheren Bestandtheilen gewisser Flechten;

von *V. de Luynes* *).

Die ersten theoretischen Ansichten über diesen Gegenstand verdankt man Berthelot **). Nachdem dieser Forscher das Verhalten des Erythrits zu Sauerstoffsäuren festgestellt hatte, schlofs Derselbe, dafs dieser Körper in diesen Verbindungen die Rolle eines mehratomigen Alkohols spielt. Er wurde so dazu geführt, das Erythrin oder die Erythrinsäure als einen zusammengesetzten Aether zu betrachten, der durch Einwirkung der Orsellinsäure auf den Erythrit entsteht. In der That kann man das Erythrin durch die folgende Gleichung ausdrücken :

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_{40}H_{22}O_{20}} = \underset{\text{Erythrit}}{C_8H_{10}O_8} + \underset{\text{Orsellinsäure.}}{2\,C_{16}H_8O_8} - 4\,HO.$$

Es wäre nach dieser Hypothese der zweifach-orsellinsaure Erythritäther. Die eben gegebene Formel fordert 56,87 pC. Kohlenstoff, 5,20 Wasserstoff, 37,93 Sauerstoff; Stenhouse hat gefunden 56,85 pC. Kohlenstoff, 5,56 Wasserstoff und 37,59 Sauerstoff. Jene Betrachtungsweise steht somit in Uebereinstimmung mit den Resultaten der Analyse.

Durch Behandlung des Erythrins mit Barytwasser erhielt Stenhouse eine sehr bittere, von ihm als *Pikroerythrin* bezeichnete Substanz und Orsellinsäure, die mit dem Baryt in Verbindung tritt. Das Pikroerythrin kann betrachtet werden als hervorgehend aus der Einwirkung von 1 Aeq. Erythrit auf 1 Aeq. Orsellinsäure :

$$\underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} = C_8H_{10}O_8 + C_{16}H_8O_8 - 2\,HO;$$

*) Compt. rend. LIX, 81.

**) Chimie organique fondée sur la synthese II, 227.

es wäre nach dieser Betrachtungsweise der einfach-orsellinsaure Erythritäther. Diese Formel verlangt 52,94 pC. Kohlenstoff, 5,88 Wasserstoff, 41,18 Sauerstoff; Stenhouse hat gefunden 53,07 pC. Kohlenstoff, 6,08 Wasserstoff, 40,85 Sauerstoff.

Diese Art, die Constitution des Erythrins zu betrachten, gestattet in der einfachsten Weise die Reactionen zu erklären, welche es bei der Einwirkung von Basen zeigt. In der That spaltet sich unter diesen Umständen das Erythrin unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu Erythrit und Orsellinsäure; es erleidet also eine Spaltung, welche der bei der Verseifung der Fette stattfindenden vergleichbar ist. Allerdings kann man auf diese Art nicht die Orsellinsäure isoliren; aber diefs beruht darauf, dafs sie mit der gröfsten Leichtigkeit Kohlensäure an die Basen abgiebt, um sich in Orcin umzuwandeln :

$$C_{16}H_8O_8 = 2\,CO_2 + \underset{\text{Orcin.}}{C_{14}H_8O_4}.$$

Das Wasser für sich kann diese Spaltung des Erythrins bewirken, namentlich wenn man unter erhöhtem Druck unter Anwendung des von mir früher *) beschriebenen Apparates operirt.

Das Erythrin spaltet sich also nach Art der zusammengesetzten Aether und unter denselben Umständen.

In einer 1862 veröffentlichten Abhandlung erinnert Stenhouse **) daran, dafs er schon 1848 gezeigt hat, dafs das Aethylerythrin (oder der Erythrinsäure-Aether) bei dem Kochen mit wässeriger Kali- oder Barytlösung Alkohol,

*) Diese Annalen CXXVIII, 330.

**) Proceedings of the London Royal Society vom 3. October 1862; diese Annalen CXXV, 353.

Erythrit und Orcin giebt. Unter denselben Umständen giebt die Lecanorsäure (das färbende Princip verschiedener Flechten aus den Geschlechtern *Lecanora, Variolaria* u. a.) nur Orcin, aber wenn man ihren Aether mit Kalk oder einem Alkali kochen läfst, bildet sich nach Stenhouse aufser Orcin auch Erythrit $C_8H_{10}O_8$. Wenn man das Aethyl durch Methyl ersetzt und den Lecanorsäure-Methyläther mit Alkalien behandelt, so erhält man nur Orcin und keine Spur einer dem Erythrit analogen Verbindung. Stenhouse schliefst hieraus, dafs das Aethyl im Lecanorsäure-Aether einen gewissen Antheil an dem Entstehen des Erythrits hat.

Die Resultate der Versuche von Stenhouse und die vom Letzteren aus ihnen gezogenen Folgerungen scheinen mir im Widerspruch zu stehen mit allen den Reactionen, welche die Erythrinsäure und die Lecanorsäure zeigen. Es können nämlich die näheren Bestandtheile der Orseille-Flechten auf zwei wohl unterschiedene Typen bezogen werden, deren einer, die Erythrinsäure oder das Erythrin, sich bei längerer Einwirkung der Basen zu Orcin, Erythrit und Kohlensäure spaltet, während der andere, die Lecanor- oder Orsellinsäure, unter denselben Umständen nur Kohlensäure und Orcin giebt.

Das Erythrin oder die Erythrinsäure giebt bei Behandlung mit Basen in geschlossenen Gefäfsen Orcin und Erythrit und zwar in constanten Verhältnissen, welche den von der Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ für das Erythrin angezeigten sehr nahe kommen. Ich habe auch noch das Erythrin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelt und unter anderen Producten jodwasserstoffsaures Butylen C_8H_8, HJ erhalten. Nun findet man bekanntlich bei den Reactionen, welchen man die zusammengesetzten Aether unterwirft, unter den Zersetzungsproducten die, welche von den näheren Bestandtheilen des zusammengesetzten Aethers herstammen. So hat Laute-

mann *) gezeigt, dafs concentrirte Jodwasserstoffsäure das Wintergreen-Oel zu Salicylsäure und Jodmethyl umwandelt. Andererseits giebt die Lecanorsäure bei Behandlung mit Kalk keine Spur Erythrit, und auch bei Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure kein jodwasserstoffsaures Butylen. Diese Thatsachen scheinen mir dafür zu sprechen, dafs die Constitution des Erythrins oder der Erythrinsäure der der zusammengesetzten Aether, der Fette z. B. analog ist, und dafs der Erythrit darin seinen Elementen nach eben so als präexistirend anzunehmen ist, wie der Methylalkohol im Wintergreen-Oel und das Glycerin in den Fetten.

Untersuchungen über die Cyanwasserstoffsäure;

von *Bussy* und *Buignet* **).

Wasserfreie Cyanwasserstoffsäure wirkt auf fein gepulvertes Quecksilberchlorid in keiner Weise ein. Aber bei dem Zusammenkommen von wässeriger Cyanwasserstoffsäure erfolgt Einwirkung : bei Anwendung von 3 Grm. wasserfreier Cyanwasserstoffsäure, 12 Grm. Wasser und 15 Grm. Quecksilberchlorid löst sich das letztere sofort, und zwar unter einer bis zu 15° betragenden Temperaturerhöhung, und während wässerige Cyanwasserstoffsäure von der angegebenen Stärke bei 40° zu sieden beginnt, kocht die quecksilberchloridhaltige erst bei 55°. Dafs sich hierbei eine Verbindung nach bestimmtem Verhältnifs bilde, ist danach zu bezweifeln,

*) Diese Annalen CXXV, 13.

**) Im Auszug aus Compt. rend. LVIII, 841; Fortsetzung einer früheren (vgl. diese Annalen CXXXII, 199) Mittheilung.

dafs bei dem Verdunsten jener Lösung über Aetzkalk im luftverdünnten Raume bei einer 8° nicht übersteigenden Temperatur reines Quecksilberchlorid rückständig bleibt, und dafs bei vorsichtiger Destillation jener Lösung bis zur Trockne des Rückstandes die ganze Menge der angewendeten Cyanwasserstoffsäure im Destillat enthalten ist.

Als auf der Verwandtschaft der Cyanwasserstoffsäure zum Quecksilberchlorid beruhend betrachten es Bussy und Buignet, dafs das Quecksilberchlorür durch die Cyanwasserstoffsäure, doch nur bei Anwesenheit von etwas Wasser, zu sich lösendem Chlorid und sich ausscheidendem Quecksilber zersetzt wird.

Bussy und Buignet haben ferner noch Versuche angestellt über die Aenderung der Spannkraft des Dampfes aus wässeriger, aus 4 Vol. Wasser auf 1 Vol. wasserfreier Säure zusammengesetzter, Cyanwasserstoffsäure durch Sättigen derselben mit verschiedenen Salzen. Während die meisten Salze durch Bindung des Wassers die Spannkraft des Dampfes gröfser werden lassen, giebt es auch einige (unter diesen wirkt am Stärksten das Quecksilberchlorid), welche durch ihre Anziehung zur Cyanwasserstoffsäure eine Verminderung der Spannkraft des Dampfes bewirken. — Einzelne Salze (Chlorcalcium, Chlormagnesium, krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul) bewirken sogar eine Scheidung jener wässerigen Cyanwasserstoffsäure zu einer Salzlösung und einer aufschwimmenden, aus Cyanwasserstoff und Wasser bestehenden Schichte, deren Concentration mit der Natur und dem Mengenverhältnifs des angewendeten Salzes wechselt und deren Cyanwasserstoffgehalt ein sehr wechselnder Bruchtheil des in der Flüssigkeit ursprünglich enthalten gewesenen ist; die Menge der auf diese Art ausgeschiedenen Säure steht keineswegs im Verhältnifs zu der Verwandtschaft des zugesetzten Salzes zum Wasser.

Ueber die Electrolyse des Alkohols;
nach *Jaillard* *).

Wasserfreier Alkohol leitet den Strom von 10 gröſseren Bunsen'schen Elementen, wenn ihm 1 pC. Schwefelsäurehydrat oder Aetzkali zugesetzt ist. An der negativen Electrode entwickelt sich Wasserstoffgas; an der positiven ist keine Gasentwickelung bemerkbar, aber die Flüssigkeit nimmt den Geruch nach Aldehyd an und letzteres läſst sich dann auch durch Abdestilliren bei 30 bis 40° im reineren Zustande daraus abscheiden.

*) Im Auszug aus Compt. rend. LVIII, 1203. Frühere Versuche hierüber vgl. in L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., IV, 553 f. *D. R.*

Berichtigungen zu Bd. CXXXII.

Seite 35 Zeile 13 von oben lies : $5\,H_2\Theta$ statt 10 HO

„ 38 „ 3 „ unten „ — welches nicht vorhanden und *nicht* an Sauerstoff gebunden ist — statt : welches nicht vorhanden und an Sauerstoff gebunden ist —

S. 40 Z. 8 v. u. lies $2(NH_4O, SO_3)$ statt : $2\,NH_4O, SO_3$

„ 41 „ 2 v. o. „ $4(H_4N, N\Theta_3)$ „ $4\,H_4N, N\Theta_3$

„ 41 „ 9 v. o. „ $2(H_4N, N\Theta_2)$ „ $2\,H_4N, N\Theta_2$

„ 48 „ 4 v. u. lies in beiden Formeln C_6N_6 statt $(C_6N)_6$

„ 52 „ 1 v. o. „ $2\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 2\,H_2\Theta =$ statt $2\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta =$

„ 52 „ 3 v. o. „ $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 2\,H_2\Theta =$ statt

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 3\,H_2\Theta =$$

In der S. 86 bis 90 stehenden Abhandlung von A. v. Oefele lies durchweg : Diäthylsulf*o*n statt Diäthylsulf*a*n.

Register

über

Band CXXIX, CXXX, CXXXI und CXXXII
(der neuen Reihe Band LIII, LIV, LV u. LVI)
und des III. Supplementbandes 1. u. 2. Heft

oder

Jahrgang 1864 der Annalen.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Autorenregister.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

W.

Z.

Ausgegeben am 31. December 1864.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

